



8th International
Conference

WATER FOR ALL 2019

21-22 March 2019
Osijek, Croatia

PROCEEDINGS



8th International
Conference

WATER FOR ALL 2019

21-22 March 2019
Osijek, Croatia

ZBORNİK RADOVA

Osijek, 2021.

**ZBORNİK RADOVA/
PROCEEDINGS**

Izdavač/Published by

**Glavna i izvršna urednica/
Chief and Executive Editor**

Uređivački odbor/Editorial Board

**Recenzenti Zbornika/
Proceedings Reviewers**

Tehnička urednica/Technical Editor

**Tehničke suradnice/
Technical Assistants**

Lektorica/Proofreader

**Tehnička priprema i dizajn
naslovnice/Technical preparation and
Cover page design**

Tisak i uvez/Printing and Binding

Naklada/Number of Copies

**Organizacijski odbor Skupa
Conference Organizing Committee**

**Znanstveni odbor Skupa
Conference Scientific Committee**

8. međunarodna konferencija VODA ZA SVE
8th International Conference WATER FOR ALL
Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku,
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
*Josip Juraj Strossmayer University of Osijek,
Faculty of Food Technology Osijek*

Mirna Habuda-Stanić

Mirna Habuda-Stanić, Sanda Hasenay, Ivana Lauš, Antonija Šarić,
Ivana Šuvak-Pirić, Mario Šiljeg

Tomislav Bogdanović, Mirjana Čurlin, Jasna Šoštarić

Ivana Lauš

Sanda Hasenay, Ivana Šuvak-Pirić

Antonija Šarić

Mirna Habuda-Stanić, Studio HS internet d.o.o., Osijek

Studio HS internet d.o.o., Osijek

100

Mirna Habuda-Stanić (predsjednica/*chairperson*), Jurislav Babić, Sabina Begić, Tomislav Bogdanović, Dario Brdarić, Bruno Cvetković, Bojan Đurin, Jelena Đugum, Dajana Gašo-Sokač, Vlado Guberac, Nevenko Herceg, Jasmina Ibrahimpašić, Damir Ježek, Anita Jurić, Ivana Lauš, Kiril Lisichkov, Mato Lukić, Dragan Kovačević, Željko Kovačević, Ljiljana Krstin, Snježana Majstorović, Berislav Marković, Helga Medić, Davor Mikulić, Mara Pavelić, Arzija Pašalić, Marinko Pleština, Željka Romić, Vlatko Rožac, Vera Santo, Darja Sokolić, Andrej Starc, Marija Stjepanović, Filip Stević, Mario Šiljeg, Drago Šubarić, Damir Varevac, Natalija Velić, Lidija Tadić, Krunoslav Zmaić

Mirna Habuda-Stanić (predsjednica/*chairperson*), Jasmina Agbaba, Jurislav Babić, Sabina Begić, Valentina Bušić, Tomislav Bogdanović, Amra Bratovčić, Dario Brdarić, Bruno Cvetković, Jasna Čačić, Suzana Čavar, Juan Carlos Durán-Álvarez, Bojan Đurin, Jelena Đugum, Dajana Gašo-Sokač, Marija Gligora Udovič, Blanca Magdalena Gonzalez Silva, Vlado Guberac, Nevenko Herceg, Alen Horvat, Jasmina Ibrahimpašić, Hrvoje Juretić, Anita Jurić, Damir Ježek, Ljiljana Krstin, Tibela Landeka Dragičević, Adam Lillicrap, Kiril Lisichkov, Mato Lukić, Davor Ljubas, Dragan Kovačević, Željko Kovačević, Snježana Majstorović, Berislav Marković, Helga Medić, Davor Mikulić, Ana Mojsović-Ćuić, Gabrijel Ondrašek, Andrej Ovca, Aysegul Pala, Mara Pavelić, Arzija Pašalić, Oliver Pavlović, Dragica Pavlović, Marinko Pleština, Željka Romić, Vlatko Rožac, Vera Santo, Mika Sillanpää, Darja Sokolić, Delia Teresa Sponza, Andrej Starc, Marija Stjepanović, Filip Stević, Marina Šantić, Indira Šestan, Mario Šiljeg, Dubravka Špoljarić Maronić, Marija Šperac, Drago Šubarić, Magdalena Ujević Bošnjak, Damir Varevac, Natalija Velić, Darija Vukić Lušić, Dražen Vouk, Lidija Tadić, Krunoslav Zmaić, Tanja Žuna Pfeiffer

Osijek, 2021.

ISBN: 978 - 953 - 7005 - 70 - 2

CIP zapis dostupan je u računalnom katalogu

Gradske i sveučilišne knjižnice Osijek pod brojem 141226037

A CIP catalogue record of this publication is available from the

City and University Library Osijek under 141226037

**Pod visokim pokroviteljstvom Predsjednice
Republike Hrvatske Kolinde Grabar-Kitarović**
*Under the high auspices of the President of the
Republic of Croatia Kolinda Grabar-Kitarović*



Znanstveni pokrovitelj:

Hrvatska akademija znanosti
i umjetnosti
Razred za prirodne znanosti

Under the Science Auspice of:

*Croatian Academy of Sciences
and Arts
Department of Natural Sciences*



Pokrovitelji:

Ministarstvo gospodarstva,
poduzetništva i obrta
Republike Hrvatske

Under the Auspice of:

*Ministry of Economy,
Entrepreneurship and Crafts
of the Republic of Croatia*



REPUBLIKA HRVATSKA
MINISTARSTVO
GOSPODARSTVA,
PODUZETNIŠTVA
I OBRTA

Ministarstvo zdravstva
Republike Hrvatske

*Ministry of Health
of the Republic of Croatia*



REPUBLIKA HRVATSKA
Ministarstvo
zdravstva

Ministarstvo poljoprivrede
Republike Hrvatske

*Ministry of Agriculture
of the Republic of Croatia*



MINISTARSTVO
POLJOPRIVREDE

Ministarstvo zaštite
okoliša i energetike
Republike Hrvatske

*Ministry of Environment and Energy
of the Republic of Croatia*



REPUBLIKA HRVATSKA
MINISTARSTVO ZAŠTITE
OKOLIŠA I ENERGETIKE

Ministarstvo regionalnoga
razvoja i fondova
Europske unije

*Ministry of Regional Development
and EU Funds of the
Republic of Croatia*



REPUBLIKA HRVATSKA
Ministarstvo regionalnoga razvoja
i fondova Europske unije

Ministarstvo znanosti i
obrazovanja
Republike Hrvatske

*Ministry of Science and
Education of the Republic
of Croatia*



MINISTARSTVO ZNANOSTI
I OBRAZOVANJA
REPUBLIKE HRVATSKE

Hrvatska gospodarska komora

Croatian Chamber of Economy



Akademija tehničkih znanosti
Hrvatske

*Croatian Academy
of Engineering*



Osječko-baranjska županija

Osijek-Baranja County



Grad Osijek

City of Osijek



Svi podaci navedeni u ovome ZBORNIKU RADOVA isključiva su odgovornost autora radova. Izdavač nije odgovoran za bilo kakvu upotrebu podataka koji se pojavljuju u ovom dokumentu. Također, izdavač neće biti odgovoran za bilo kakve pogreške, jezične i slično, koje se nalaze u radovima autora.

All pieces of information provided in these PROCEEDINGS are the sole responsibility of the authors of the manuscripts. Publisher is not responsible for any use of the data appearing in this document. Also, the publisher shall not be liable for any kind of errors, including language mistakes, found in the manuscripts.

Organizatori/Organizers

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku/*Josip Juraj Strossmayer University of Osijek*
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek/*Faculty of Food Technology Osijek*
Građevinski i arhitektonski fakultet Osijek/*Faculty of Civil Engineering and Architecture Osijek*
Fakultet agrobiotehničkih znanosti Osije/*Faculty of Agrobiotechnical Sciences Osijek/*
Odjel za biologiju Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku/*Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Biology*
Odjel za kemiju Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku/*Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry*
Hrvatska gospodarska komora/*Croatian Chamber of Economy*
Hrvatska komora zdravstvenih radnika/*Croatian Chamber of Health Professionals*
Univerzitet u Bijaću/*University of Bihać*
Agronomski i prehrambeno-tehnološki fakultet Sveučilišta u Mostaru/*Faculty of Agriculture and Food Technology University of Mostar*
Fakultet zdravstvenih studija Univerziteta Sarajevo/*Faculty of Health Studies, University of Sarajevo*
Prehrambeno-biotehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu/*Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb*
Tehnološki fakultet Univerziteta u Tuzli/*Faculty of Technology, University of Tuzla*
Tehnološki i metalurški fakultet Skopje/*Faculty of Technology and Metallurgy in Skopje*
Zdravstveni fakultet Univerziteta u Ljubljani/*University of Ljubljana, Faculty of Health Sciences*
Hrvatsko društvo za zaštitu voda/*Croatian Water Pollution Control Society*
Javna ustanova Park prirode Kopački rit/*Nature Park "Kopački rit"*
Hrvatske vode (VGO Osijek)/*Croatian Water - VGO*
Javna ustanova Agencija za upravljanje zaštićenim prirodnim vrijednostima na području Osječko-baranjske županije/*Public Institution for nature protection in Osijek Baranja County*
Zavod za javno zdravstvo Osječko-baranjske županije/*Public Health Institute of the Osijek-Baranja County*
Dom zdravlja Osijek/*Health Center Osijek*
Vodovod-Osijek d.o.o./*Vodovod-Osijek d.o.o.*
Udruga bivših studenata i prijatelja Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek - TehnOS/*Alumni Association of former students and friends of the Faculty of Food Technology Osijek - TehnOS*

Proslov

8. međunarodna konferencija VODA ZA SVE održana je 21. i 22. ožujka 2019. godine u Osijeku na Građevinskom i arhitektonskom fakultetu Osijek, povodom Svjetskog dana voda u cilju okupljanja i razmjene iskustava znanstvenika i stručnjaka koji se u svom radu bave problematikom zaštite, korištenja i očuvanja vodnog bogatstva, ali i drugim oblicima povezanosti vode i čovjeka. Rad Konferencije odvijao se kroz usmena i posterska priopćenja te sponzorirana predstavljanja gospodarskih subjekata.

Konferencija je održana u organizaciji Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek i Građevinskog i arhitektonskog fakulteta Osijek te Hrvatske gospodarske komore, Hrvatskih voda - Vodnogospodarskog odjela za Dunav i donju Dravu, Hrvatske komore zdravstvenih radnika - Strukovnog razreda za djelatnost sanitarnog inženjerstva, Fakulteta agrobiotehničkih znanosti Osijek, Odjela za biologiju Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjela za kemiju Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Univerziteta u Bihaću, Agronomskog i prehrambeno-tehnološkog fakulteta Sveučilišta u Mostaru, Fakulteta zdravstvenih studija Univerziteta u Sarajevu, Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Tehnološkog fakulteta Tuzla Univerziteta u Tuzli, Tehnološkog i metalurškog fakulteta Skopje Univerziteta u Skopju, Zdravstvenog fakulteta Univerziteta u Ljubljani, Hrvatskog društva za zaštitu voda, Javne ustanove Park prirode Kopački rit, Javne ustanove Agencija za upravljanje zaštićenim prirodnim vrijednostima na području Osječko-baranjske županije, Zavoda za javno zdravstvo Osječko-baranjske županije, Doma zdravlja Osijek, tvrtke Vodovod-Osijek d.o.o. te Udruge bivših studenata i prijatelja Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek - TehnOS.

Međunarodni suorganizatori 8. međunarodne konferencije VODA ZA SVE bili su Međunarodna federacija za zdravstvenu ekologiju (IFEH), Europsko udruženje za higijensko inženjerstvo i dizajn (EHEDG) te Mreža zaštićenih parkova prirode rijeke Dunav (Danube Parks).

Središnja tema Svjetskog dana voda 2019. godine i 8. međunarodne konferencije VODA ZA SVE bila je *Voda za sve. Nikoga ne smijemo ostaviti po strani, svi trebamo vodu!*

Na 8. međunarodnoj konferenciji VODA ZA SVE, 359 autora iz 10 zemalja (Hrvatska, Bosne i Hercegovina, Srbija, Crna Gora, Slovenija, Kosovo, Turska, Norveška, Meksiko i Brazil) prezentiralo je ukupno 112 radova, od kojih je 41 rad prezentiran usmeno, a 71 rad u obliku posterske prezentacije. Sažetci navedenih radova otisnuti su u Knjizi sažetaka 8. međunarodne konferencije VODA ZA SVE.

Znanstveni odbor 8. međunarodne konferencije VODA ZA SVE, u cilju objave prezentiranih radova, primio je 35 cjelovitih radova, od kojih je 17 radova postalo dijelom ovog Zbornika, dok je 18 radova prihvaćeno za objavljivanje u sljedećim međunarodnim znanstvenim časopisima: *Electronic Journal of the Faculty of Civil Engineering Osijek - e-GFOS, Croatian Journal of Food Science and Technology, Technologica Acta, The Holistic Approach to Environment i Environmental Engineering - Inženjerstvo Okoliša.*

Poseban doprinos kvaliteti Zbornika radova 8. međunarodne konferencije VODA ZA SVE dalo je 49 recenzenata, uglavnom sveučilišnih profesora i stručnjaka, iz 10 zemalja s više od dvadeset međunarodnih sveučilišta, fakulteta i institucija.

U ime Organizacijskog i Znanstvenog odbora 8. međunarodne konferencije VODA ZA SVE srdačno zahvaljujem svim autorima, sudionicima, recenzentima i sponzorima na sudjelovanju u radu 8. međunarodne konferencije VODA ZA SVE.

Predsjednica Organizacijskog i Znanstvenog odbora Konferencije



izv. prof. dr. sc. Mirna Habuda-Stanić



Preface

The 8th International Conference WATER FOR ALL was held on the 21th and 22th March 2019 in Osijek, on Faculty of Civil Engineering and Architecture Osijek on the occasion of World Water Day and with the aim of gathering and exchanging experiences of scientists and experts in the field of water management, environmental protection and preservation of water resources. The Conference included plenary lectures, oral lectures, poster presentations, and the presentations of sponsoring companies.

8th International Conference WATER FOR ALL was organized by the Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Faculty of Food Technology Osijek and Faculty of Civil Engineering and Architecture Osijek, Croatian Chamber of Economy, Croatian Water - VGO, Croatian Chamber of Health Professionals, Croatian Water Pollution Control Society, Faculty of Agrobiotechnical Sciences Osijek, Department of Biology of the Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry of the Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, University of Bihać, Faculty of Agriculture and Food Technology University of Mostar, Faculty of Health Studies University of Sarajevo, Faculty of Food Technology and Biotechnology University of Zagreb, Faculty of Technology University of Tuzla, Faculty of Technology and Metallurgy University of Skopje, Faculty of Health Sciences University of Ljubljana, Nature Park "Kopački rit", Public Institution for nature protection in Osijek-Baranja County, Public Health Institute of the Osijek-Baranja County, Health Center Osijek, Vodovod-Osijek d.o.o. and Alumni Association of former students and friends of the Faculty of Food Technology Osijek - TehnOS.

The international co-organizers of the Conference were International Federation of Environmental Health (IFEH), European Hygienic Engineering & Design Group (EHEDG) and Danube Parks.

The theme of World Water Day 2019 and 8th International Conference WATER FOR ALL was *Water for all – Leaving no one behind!*.

At the 8th International Conference WATER FOR ALL participated 359 authors from 10 countries (Croatia, Bosnia and Herzegovina, Serbia, Montenegro, Slovenia, Republic of Kosovo, Turkey, Norway, Mexico and Brazil) with presentation of in total 112 paper, from which of them 41 were presented orally, and were presented 71 as poster presentation. Abstract of the mentioned papers were published in the Book of Abstracts of the 8th International Conference WATER FOR ALL.

The Scientific Committee of 8th International Conference WATER FOR ALL received 35 full papers for publication and 17 of them became the part of the this Proceedings, while 18 papers were accepted and published in following international scientific journals: *Electronic Journal of the Faculty of Civil Engineering Osijek - e-GFOS*, *Croatian Journal of Food Science and Technology*, *Technologica Acta*, *The Holistic Approach to Environment* and *Environmental Engineering - Inženjerstvo Okoliša*.

Special contributions to the quality of this Proceedings of the 8th International Conference WATER FOR ALL were given by 49 reviewers, mostly university professors and professionals, from 10 countries and over twenty international universities, faculties and institutions.

On behalf of the Organizing and Scientific Committee of the 8th International Conference WATER FOR ALL we cordially thank all the authors, participants, reviewers and sponsors for their contribution to the quality of the 8th International Conference WATER FOR ALL.

Chairperson of the Organizing and Scientific Committee
of the Conference



Mirna Habuda-Stanić, PhD, Associate Professor



Proslavi recenzenata/Reviewers prefaces

doc. dr. sc. Tomislav Bogdanović

Voda je izvor života na Zemlji i možda najvažniji kemijski spoj koji taj život omogućuje. Ništa smo bez vode, ona to smo mi. Pa ipak, naš odnos prema toj relativno jednostavnoj molekuli toliko je u brojnim slučajevima bizaran da je pravo čudo kako ju uopće nalazimo na Zemlji u još uvijek neizmijenjenim uvjetima.

Hrvatska je po dostupnosti i bogatstvu pitke vode na samome europskom vrhu i ima najviše zaliha vode po glavi stanovnika u Europskoj uniji (s prosjekom od 27.330 m³ po stanovniku). Raspoložemo s 26 mld. m³ vode, a 90 % vodoopskrbe osigurava se iz zaliha podzemnih voda.

Voda se gotovo karizmatično uplela u hidrografiju stihova naše himne, od Dunava do sinjeg mora kroz sve dimenzije i životne sredine. Stoga je značaj istraživanja problematike vezane uz vodu u objavljenim radovima te njihovim rezultatima upravo neprocjenjiv.

U ponuđenom mozaiku tema svatko je od autora pronašao svoju intimnu poveznicu spram vode. Čipka radova koji su prikazani u ovom zborniku jasno nam usmjerava put kojim znanstvena javnost u ovim bremenitim vremenima traži i nalazi odgovore na izazove okolišne problematike, poljoprivrednih i vodenih resursa, održivog razvoja, gospodarenja otpadom.

Stoga nije slučajno da se upravo u godini kada planski usmjeravamo ulaganja u javne sustave, energetiku i vodno gospodarstvo stvorila kritična masa pozitivnih znanstvenih promišljanja sa zajedničkim predznakom vode. Ona je čudesno objedinila sva znanstvena područja, polja, grane u jednu zajedničku priču o njenom opstanku, dok se multidisciplinarni pristup provlači kao jedina moguća vodilja u očuvanju zdravlja naše Plave planete.

Posebno zadovoljstvo i čast bila mi je što sam kroz uredničku recenziju imao prilike sudjelovati u uređenju dostavljenih rukopisa, i upravo na jedan tako značajan datum kao što je to 29. lipnja kojeg obilježavamo kao međunarodni Dan Dunava biti sudionikom konferencije o vodi kroz zajednički motiv - VODA ZA SVE. On nas je objedinio na mitskom mjestu sljublivanja Dunava i Drave, na rubu Parka prirode Kopački rit i s ciljem da vodu – temeljno ljudsko pravo sačuvamo kao zalog opstanka života na Zemlji.

Tomislav Bogdanović, PhD, assistant professor

Water is the source of life on Earth and, perhaps, the most important chemical compound that makes this life possible. We are nothing without water, she is us. Yet our relationship to this relatively simple molecule is so bizarre in many cases that it is a wonder how we find it on Earth at all in still-unchanged conditions.

Croatia, as a country, is highly ranked in Europe in terms of availability of drinking water and has the highest percentage of water supply per capita in the European Union (with an average of 27,330 m³ per capita). We have 26 billion of m³ of water, and 90% of water supply is provided from groundwater reserves.

Water is almost charismatically involved in the hydrography of the verses of our hymn, from the Danube to the blue Croatian sea through all dimensions and environments. Therefore, the importance of the research results in the areas of all water issues published in the papers of this Proceedings is priceless.

In the offered mosaic of themes, each of the authors found their own intimate connection to water. The lace of the papers presented in this Proceedings clearly directs the way in which the scientific public in these difficult times seeks and finds answers to the challenges of environmental issues, agricultural and water resources, sustainable development, waste management.

Therefore, it is no coincidence that in the year when we systematically direct investments in public systems, energy and water management, a critical mass of positive scientific considerations with a common sign of water was created. It has miraculously united all scientific fields, fields, branches into one common story of its survival, while a multidisciplinary approach is emerging as the only possible guide in preserving the health of our Blue Planet.

It was a special pleasure and honor for me to have the opportunity to participate in the editing of the submitted manuscripts through an editorial review, and to be a participant in the Conference on such an important date as June 29, which we mark as International Danube Day united in the aim – WATER FOR ALL. He united us at the mythical place where the Danube and the Drava meet, on the edge of the Kopački rit Nature Park and with the aim of preserving water - a fundamental human right as a pledge of the survival of life on Earth.

prof. dr. sc. Mirjana Čurlin

Pregledno izloženi znanstveni, stručni i pregledni radovi od strane autora, sadržani u zborniku radova s međunarodne konferencije VODA ZA SVE pod uredničkom palicom izv. prof. dr. sc. Mirne Habuda Stanić, uvode čitatelja u područje vezano za sve aspekte vode s pogledom iz različitih perspektiva odnosno različitih područja znanosti.

Izloženi radovi omogućavaju čitateljima stjecanje znanstveno stručnih spoznaja o utjecaju vodnih resursa na poljoprivredu, o novijim dostignućima u tehnologiji obrade vode za piće i obradi otpadnih voda te o zbrinjavanju mulja iz postrojenja za obradu voda. Nadalje kroz prikazane radove istaknuta je važnost upravljanja vodama kao i monitoring kakvoće vode. Čitatelji su upoznati s naprednim metodama za određivanje fizikalno kemijskih i bioloških parametara, primjeni naprednih matematičko statističkih metoda za bolje razumijevanje odnosa među promatranim parametrima, kao i zadnja, ali ne manje važna tema, utjecaja vode na zdravlje.

Prikazani široki raspon tema u ovom zborniku bio je moguć samo interdisciplinarnim pristupom odnosno uključivanjem u ovu problematiku znanstvenika i stručnjaka iz brojnih područja znanosti: prirodnih, tehničkih, biotehničkih i biomedicinskih te društvenih znanosti, što je i osigurala održana konferencija. Svi oni u sklopu dvodnevnog druženja, svaki sa svog aspekta, dali su, ne mali, doprinos rješavanju problema u području vode. Za razumijevanje ove problematike neophodan je integrirani pristup koji predstavlja sinergiju svih navedenih područja znanosti, koje nam pružaju sposobnost razumijevanja prirodnog okruženja, tehničku udobnost suvremene civilizacije, razumijevanja samoga sebe i društvenih odnose u kojima živimo. S obzirom na to, a imajući u rukama zbornik radova vidimo da samo interdisciplinarni i integrirani pogled na problematiku voda može ponuditi održive modele razvoja kojima danas težimo. Uzimajući u obzir ove aspekte na ovoj konferenciji, prezentacijom novih znanstvenih, tehnoloških, teorijskih i praktičnih znanja i dostignuća u području zaštite voda proširena su postojeća i stečena nova znanja neophodna za održivi razvoj. Nadalje valja istaknuti postizanje razmjene znanja i iskustava te suradnju između znanstvenika iz različitih područja znanosti koja će rezultirati nastavkom našeg rada na ovoj problematici pa možemo reći da ovo nije završetak nego početak novog integriranog promišljanja o vodi kao važnom životnom, gospodarskom, društvenom i tehnološkom resursu kojemu svi skupa moramo posveti više pozornosti. Bilo kao resurs, životna potreba ili kao dio prirode, voda je značajan element u našem svakodnevnom životu, nezamjenjiv resurs koji je nažalost još uvijek neravnomjerno raspoređen, pa je mnogima nedostupan ili teško dostupan.

Hrvatska je jedna od rijetkih država u svijetu koja za higijenske potrebe svojeg stanovništva koristi pitku vodu. Razlog tome leži u bogatstvu Hrvatske izvorištima pitke vode, ali ne budemo li vodi posvetili pozornost u smislu, najprije razumijevanja problematike voda, edukacije čitave populacije o važnosti očuvanja vodnih resursa, njihove zaštite i pametnog raspolaganja što ova konferencija i zbornik svakako čine, zalihe vode mogle bi se onečistiti i/ili presušiti, a buduća pokoljenja platiti visoku cijenu našeg nemara. Samim time, krilatica "VODA ZA SVE" još uvijek nije dostigla svoj puni obujam i neka nam svima bude misao vodilja u našem budućem znanstvenom i stručnom radu da svojim djelovanjem zaista doprinesemo nastojanju da čista, zdrava i pitka voda bude svima na raspolaganju.

Mirjana Čurlin, PhD, full professor

Clearly presented scientific, professional, and review papers by the authors contained in the proceedings of the International Conference WATER FOR ALL under the editorship of prof. dr. sc. Mirna Habuda Stanić introduces the reader to all aspects of water with a view from different perspectives or different fields of science.

The presented papers enable readers to gain scientific and professional knowledge about the impact of water resources on agriculture, recent achievements in the technology of drinking water treatment and wastewater treatment, and sludge disposal from water treatment plants. Furthermore, through the presented papers, the importance of water management and water quality monitoring was emphasized. Readers are introduced to advanced methods for determining physicochemical and biological parameters, the application of advanced mathematical and statistical methods to better understand the relationship between the observed parameters, as well as the last, but no less important topic, the impact of water on health.

The wide range of topics presented in this proceedings was possible only through an interdisciplinary approach - the involvement of scientists and experts from many fields of science: natural, technical, biotechnical, and biomedical and social sciences, which was encouraged at the conference. All of them, as part of the two-day gathering, each from their own aspect, gave, not a small, contribution to solving problems in the field of water. To understand this issue, we need an integrated approach that represents the synergy of all these fields of science, which allows us to understand the natural environment, technical comfort of modern civilization, understanding ourselves, and the social relations in which we live. Given this, and having a proceedings in our hands, we see that only an interdisciplinary and integrated view of water issues can offer sustainable development models that we strive for today. Taking into account these aspects at this conference, the presentation of new scientific, technological, theoretical, and practical knowledge and achievements in the field of water protection expanded the existing and acquired new knowledge necessary for sustainable development. Furthermore, it is worth emphasizing the exchange of knowledge and experience and cooperation between scientists from different fields of science that will result in the continuation of our work on this issue, so we can say that this is not the end but the beginning of new integrated thinking about water as an important life, economic, social and technological resource to which we all need to pay more attention together. Whether as a resource, a necessity of life, or as a part of nature, water is a significant element in our daily lives, an irreplaceable resource that is unfortunately still unevenly distributed, making it inaccessible or difficult for many to access.

Croatia is one of the few countries in the world that uses drinking water for the hygienic needs of its population. The reason for this lies in Croatia's wealth of drinking water sources. Despite, as the conference and proceedings suggest, if we do not pay attention to water in terms of, first understanding the water problem, educating the entire population about the importance of conserving water resources, their protection, and smart management, water sources could end up polluted or dried up, leaving the high debt to the future generations because of our negligence. Therefore, the motto "WATER FOR ALL" has not yet reached its full scope. It should guided us in our future scientific and professional work in order to contribute to the effort to make clean, healthy, and drinkable water available to all.

prof. dr. sc. Jasna Šoštarić

O važnosti vode mnogo je zapisa i neupitna je njena važnost za život svih oblika života na Zemlji. Kako je netko rekao da tek onda kad se bunar osuši, tek tada znamo koliko vrijedi voda. Stoga, vodu treba početi cijeniti prije no što bunar prosuši.

Kao što su podzemne vode, nevidljive okom, a vrlo moćne i važne, tako su i znanstvenici i stručnjaci diskretni, marljivi i stručni, svoj posao koji nije vidljiv običnom čovjeku, obavili u laboratorijima i institutima i svojim radovima na 8. međunarodnoj konferenciji VODA ZA SVE (2019) dali značajan doprinos struci.

Veliku važnost u poimanju vrijednosti vode ima edukacija, da bi svi shvatili da voda nije neiscrpni izvor, već da trebamo vrlo savjesno živjeti s njom. U tom svjetlu, zbornik radova pruža vrlo kvalitetne radove u domeni tehnološkog pročišćavanja vode, obrane od poplava, mjerenja, kakvoći vode, geotermalnih voda, primjena u navodnjavanju, sponu vode-hrane-energije-zdravlja.

Radovi u zborniku imat će značajnu vrijednost u nekom vremenskom odmaku (za 10, 20 ili 30 godina) do kada će zasigurno tehnologija znatno napredovati, kada će moći/pružiti uvid sa kakvim su se problemima i rješenjima se u 20-tim godinama XXI. stoljeće susretali stručnjaci koji se bavi problemom vode.

Jasna Šoštarić, PhD, full professor

There are many documents about the unquestionable importance of water for all life forms on Earth. As someone said, only when the well dries, we do know how much water is worth. Therefore, water should be appreciated before the well dries.

Just as groundwater, invisible to the eye, and very powerful and important, so scientists and experts, discreet, diligent and professional, have done their work invisible to the common man in laboratories and institutes and their papers presented at the 8th International Conference WATER FOR ALL (2019) made a significant contribution to the profession.

Education is of great importance in understanding the value of water, so that everyone understands that water is not an inexhaustible source, but that we need to live with it very conscientiously. In this light, the Proceedings of papers provides high-quality works in the field of technological water purification, flood protection, measurement, water quality, geothermal water, application in irrigation, water-food-energy-health connection.

The papers in the Proceedings will have significant value in the following period of time (for 10, 20 or 30 years) when technology will certainly advance significantly, when it will be able/possible to provide insight into what problems and solutions are in the 20s XXI. century met by experts dealing with the problem of water.

Recenzenti radova/Reviewers of the manuscripts

Barišić-Lasović, Antonija (Hidroing d.o.o. Osijek, HR/CRO)

Bilici Baskan Meltem (*Pamukkale Üniversitesi, TR*)

Bratovčić Amra (Univerzitet u Tuzli, BiH/*University of Tuzla, B&H*)

Brlaković Tamara (Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, HR/*Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, CRO*)

Cara Magdalena (Univerzitet u Tirani, AL/ *University of Tirana, AL*)

Ćosić Marija (Univerzitet u Beogradu, SRB/*University of Belgrade, SRB*)

Ćurko Josip (Sveučilište u Zagrebu, HR/*University of Zagreb, CRO*)

Denić-Jukić Vesna (Sveučilište u Splitu, HR/*University of Split, CRO*)

Dujmović Lidija (Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, HR/*Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, CRO*)

Durán-Álvarez Juan Carlos (*National Autonomous University of Mexico, MEX*)

Gašo-Sokač Dajana (Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, HR/*Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, CRO*)

Gvozdić Vlatka (Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, HR/*Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, CRO*)

Habuda-Stanić Mirna (Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, HR/*Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, CRO*)

Hrenović Jasna (Sveučilište u Zagrebu, HR/*University of Zagreb, CRO*)

Ivanković Anita (Sveučilište u Mostaru, BiH/*University of Mostar, B&H*)

Jesenković-Habul Lejla (Zavod za javno zdravlje FBiH, BiH/*Institute for public health FB&H, B&H*)

Jerković-Mujkić Anesa (Univerzitet u Sarajevu, BiH/*University of Sarajevo, B&H*)

Juretić Hrvoje (Sveučilište u Zagrebu, HR/*University of Zagreb, CRO*)

Krivohlavek Adela (Nastavni zavod za javno zdravlje „Dr. Andrija Štampar“, HR/*Andrija Stampar Teaching Institute of Public Health, CRO*)

Kuspilić Neven (Sveučilište u Zagrebu, HR/*University of Zagreb, CRO*)

Kolaković Srdan (Univerzitet u Novom Sadu, SRB/*University of Novi Sad, SRB*)

Landeka Dragičević Tibela (Sveučilište u Zagrebu, HR/*University of Zagreb, CRO*)

Lisichkov Kiril (Sv. Ćiril i Metod Sveučilište u Skopju, MK/Ss. *Cyril and Methodius University in Skopje, MK*)

Loborec Jelena (Sveučilište u Zagrebu, HR/*University of Zagreb, CRO*)

Ljubas, Davor (Sveučilište u Zagrebu, HR/*University of Zagreb, CRO*)

Maestro Daniel (Zavod za javno zdravlje FBiH, BiH/*Institute for public health FB&H, B&H*)

Maestro Nerma (Zavod za javno zdravlje FBiH, BiH/*Institute for public health FB&H, B&H*)

Meha, Drilon (Univerzitet u Prištini, RKS/*University of Prishtina, RKS*)

Ondrašek, Gabrijel (Sveučilište u Zagrebu, HR/*University of Zagreb, CRO*)

Petkovski Ljupcho (Sv. Ćiril i Metod Sveučilište u Skopju, MK/Ss. *Cyril and Methodius University in Skopje, MK*)

Ptiček Siročić Anita (Sveučilište u Zagrebu, HR/*University of Zagreb, CRO*)

Radnović Dragan (Univerzitet u Novom Sadu, SRB/*University of Novi Sad, SRB*)

Rajković Milos B. (Univerzitet u Beogradu, SRB/*University of Belgrade, SRB*)

Rastija Vesna (Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, HR/*Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, CRO*)

Ristic Vakanjac Vesna (Univerzitet u Beogradu, SRB/*University of Belgrade, SRB*)

Romić Željka (Vodovod-Osijek d.o.o., HR/CRO)

Sægrov Sveinung (*Norwegian University of Science and Technology, N*)

Stević Filip (Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, HR/*Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, CRO*)

Stjepanović Marija (Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, HR/*Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, CRO*)

Suljić Nedim (Univerzitet u Tuzli, BiH/*University of Tuzla, B&H*)

Squadrone Stefania (*Istituto Zooprofilattico Sperimentale del Piemonte, IT*)

Šarkanj Bojan (Sveučilište Sjever, HR/*University North, CRO*)

Šiljeg Mario (Sveučilište Sjever, HR/*University North, CRO*)

Šušteršič Vanja (Univerzitet u Kragujevcu, SRB/*University of Kragujevac, SRB*)

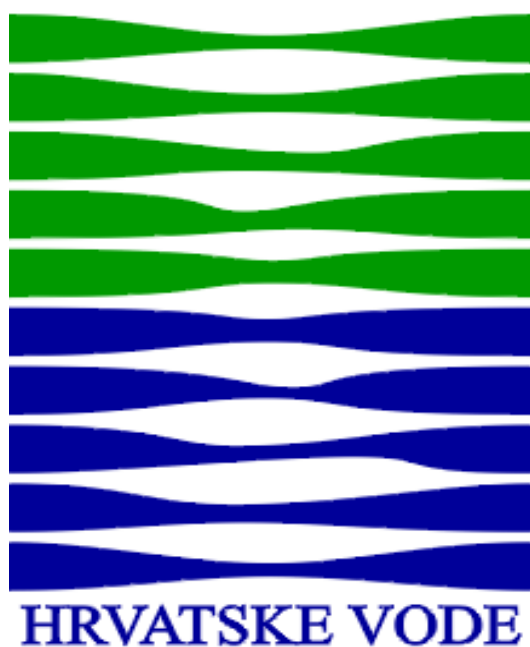
Tadić Lidija (Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, HR/*Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, CRO*)

Velić Natalija (Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, HR/*Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, CRO*)

Vouk Dražen (Sveučilište u Zagrebu, HR/*University of Zagreb, CRO*)

Vulin Domagoj (Sveučilište u Zagrebu, HR/*University of Zagreb, CRO*)

Vukušić Tomislava (Sveučilište u Zagrebu, HR/*University of Zagreb, CRO*)



Tisak Zbornika radova 8. međunarodne konferencije VODA ZA SVE 2019. omogućila je novčana potpora Hrvatskih voda.

The printing of the Proceedings of the 8th International Conference WATER FOR ALL 2019 is financially supported by the Croatian Water.



POLJOPRIVREDA I VODNI RESURSI / AGRICULTURE AND WATER RESOURCES

- Jasna Kopic, Sanja Gongeta**
OCJENA SPECIFIČNE RANJIVOSTI VODONOSNIKA NA NITRATE I LINDAN
NA ŠIREM PODRUČJU REGIONALNOG CRPILIŠTA „ISTOČNA SLAVONIJA“ PREMA
EUROPSKIM EKOLOŠKIM STANDARDIMA
EVALUATION OF SPECIFIC VULNERABILITY OF THE AQUIFERS ON NITRATES
AND LINDANE IN THE REGIONAL AREA OF THE REGIONAL WELL FIELD "EASTERN
SLAVONIA" ACCORDING TO EUROPEAN ECOLOGICAL STANDARDS1
- Tanja Kragulj, Gorica Vuković, Vojislava Bursić, Aleksandra Petrović, Dušan Marinković,
Bojan Konstantinović, Nikola Puvača**
ARSENIC CONTAMINATION OF SEAWATER AND FISH
FROM BAR REGION (MONTENEGRO)..... 13
- Enes Obarčanin, Željko Tusić, Ana Jelka Graf**
ANALIZA MOGUĆNOSTI NAVODNJVANJA ZADARSKOG ZALEĐA KORIŠTENJEM VODE IZ
HIDROTEHNIČKIH SUSTAVA NA SLIVU RIJEKE ZRMANJE I LIČKOM PLATOU
WATER POTENTIAL FROM HYDRO-TECHNICAL SYSTEMS IN ZRMANJA RIVER BASIN AND LIKA PLATO
FOR IRRIGATION PURPOSE IN THE ZADAR COUNTY21

**PRERADA VODE ZA PIĆE I OBRADA OTPADNIH VODA / DRINKING WATER AND WASTEWATER
TREATMENTS**

- Marina Trgo, Marin Ugrina, Tonka Srdoc, Ivana Šetka**
OLIVE POMACE LEACHATE WASTEWATER TREATMENT BY AERATION AND
FLOCCULATION AND SORPTION METHOD32
- Dražen Vouk, Domagoj Nakić, Mario Šiljeg, Ivona Petković**
IZVEDIVOST *THP* PROCESA OBRADJE MULJA NA POSTOJEĆIM I NOVIM *UPOV-IMA*
FEASIBILITY OF *THP* PROCESS ON EXISTING AND NEW *WWTPS*40

UPRAVLJANJE VODNIM RESURSIMA / WATER RESOURCES MANAGMENT

- Andreja Hajdinger, Lidija Tadić**
POSSIBILITIES AND ADVANTAGES OF GEOTHERMAL WATER EXPLOITATION.....53
- Siniša Maričić**
O HIDROLOGIJI KROZ ISTRAŽIVANJA VODOSTAJA DONJE DRAVE
ABOUT HYDROLOGY THROUGH RESEARCH OF LOWER DRAVA WATER LEVELS.....62
- Tomislav Slunjski, Marija Šperac**
SUSTAV ZAŠTITE OD POPLAVA GRADA OSIJEKA
OSJEK FLOOD PROTECTION SYSTEM.....75

MONITORING KAKVOĆE VODA / MONITORING OF WATER QUALITY

- Janja Horvatić, Vesna Peršić, Aleksandra Kočić, Dora Horvatić, Irella Bogut**
KAKVOĆA VODE ODVODNOG KANALA KARAŠICA KOD POPOVCA (13. R.KM)
U RAZDOBLJU OD 2006. DO 2015. GODINE
WATER QUALITY OF THE DRAINAGE CANAL KARAŠICA NEAR POPOVAC (13TH R. KM):
A TEN-YEAR ANALYSIS (2006-2015)86



Dora Horvatić, Vesna Peršić, Janja Horvatić, Martina Varga
UTJECAJ POLJOPRIVREDNIH I KOMUNALNIH OTPADNIH VODA NA RAST
VODENE LEĆE (*LEMNA MINOR* L.)
INFLUENCE OF AGRICULTURAL AND COMMUNAL WASTEWATERS ON THE
GROWTH OF *LEMNA MINOR* 97

**Dajana Kučić Grgić, Luka Bera, Martina Miloloža, Matija Cvetnić, Marinko Markić,
Vesna Očelić Bulatović, Tomislav Bolanča**
ESTIMATION OF ANTIBACTERIAL ACTIVITY OF THE SELECTED MACROLIDES 107

Teuta Tompić, Vesna Šimunić-Mežnarić, Rosanda Škvorc Vidović
ODREĐIVANJE Kloroalkana u vodi metodom plinske kromatografije
s masenom spektrometrijom (GC-MS/MS)
DETERMINATION OF SHORT-CHAIN POLYCHLORINATED ALKANES (SCCPs) IN WATER
BY GAS CHROMATOGRAPHY-MAS SPECTROMETRY (GC-MS/MS) 114

**Darija Vukić Lušić, Ema Javornik, Arijana Cenov, Vanda Piškur, Dražen Lušić,
Daniela Glažar Ivče, Željko Linšak**
KAKVOĆA VODE ZA PIĆE NA BRODOVIMA
DRINKING WATER QUALITY ON SHIPS 123

VODOOSKRBN I ODVODNJA / WATER SUPPLY AND SEWAGE SYSTEMS

Halid Junuzović, Amra Selimović, Sabina Begić, Abdel Dozić
APPLICATION OF SODIUM HYDROXIDE AS A PRECIPITATING AGENT FOR THE REMOVAL
OF COPPER AND NICKEL FROM WATER 135

Save Španja, Ivana Primorac, Sanda Šikić, Davor Tomičić
ANALIZA DOSADAŠNJE PROVEDBE I SMJERNICE ZA POBOLJŠANJE KVALITETE VODOOSKRBNOG
SUSTAVA SUKLADNO ZAKONODAVNOM OKVIRU U REPUBLICI HRVATSKOJ
ANALYSIS OF THE CURRENT IMPLEMENTATION AND GUIDELINES FOR IMPROVING
THE QUALITY OF THE WATER SUPPLY SYSTEM IN ACCORDANCE WITH THE
LEGISLATIVE FRAMEWORK IN THE REPUBLIC OF CROATIA 141

VODA I ZDRAVLJE / WATER AND HEALTH

Mirna Habuda-Stanić, Damir Magdić, Vera Santo, Hrvoje Sučić, Mario Šiljeg, Mirela Matovina
KEMOMETRIJSKA ANALIZA SASTAVA VODA VODOCRPILIŠTA OSJEČKO-BARANJSKE ŽUPANIJE
CHEMOMETRIC WATERS ANALYSIS OF OSIJEK-BARANJA COUNTY WATER-WELLS 152

Irena Kišmartin, Irella Bogut, Željko Popović
VODA, HRANA I ENERGIJA – KLJUČ ZA ODRŽIVI RAZVOJ
WATER, FOOD AND ENERGY – KEY FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT 164

KAZALO AUTORA / AUTHOR INDEKS 177

SPONZORI / SPONSORS 178

**Poljoprivreda i vodni resursi /
*Agriculture and Water Resources***



OCJENA SPECIFIČNE RANJIVOSTI VODONOSNIKA NA NITRATE I LINDAN NA ŠIREM PODRUČJU REGIONALNOG CRPILIŠTA „ISTOČNA SLAVONIJA“ PREMA EUROPSKIM EKOLOŠKIM STANDARDIMA

UDK: 628.14 : 004.057.2 EU
628.14 : 502. 14

Jasna Kopic^{1*}, Sanja Gongeta²

¹Vinkovački Vodovod i kanalizacija d.o.o., Dragutina Žanića- Karle 47a, 32100 Vinkovci, Hrvatska

²Veleučilište "Lavoslav Ružička" u Vukovaru, Županijska 50, 32000 Vukovar, Hrvatska

stručni rad

Sažetak

Vodonosnici na području istočne Slavonije, pripadaju aluvijalnim naslagama rijeke Bosne, u kojima se nalazi crpilište „Istočna Slavonija“ Sikirevci. U radu se definira geografska površina vodonosnog horizonta Velika Kapanica te analizira krovina pokrovne naslage u smislu zaštite podzemnih voda te se prikazuju istraživanja provedena na temelju terenskog rekognosciranja i prikupljenih podataka sa područja Federacije Bosne i Hercegovine i Republike Hrvatske. Europski ekološki standardi među najvišima su u svijetu. „Europskim pristupom“ procjene specifične ranjivosti i prema protokolu koji je predložen u sklopu projekta COST Action 620 i primjenom COP metode određena je ocjena specifične ranjivosti vodonosnika na nitrate i lindan.

Ključne riječi: europski ekološki standardi, ocjena specifične ranjivosti vodonosnika, regionalno crpilište „Istočna Slavonija“

Uvod

Vodonosnici na području istočne Slavonije, između linije Vrpolja-Cerna na sjeveru i rijeke Save na jugu, pripadaju aluvijalnim naslagama, u kojima se nalazi regionalno crpilište „Istočna Slavonija“ (Briški i sur., 2013). Regionalno crpilište „Istočna Slavonija“ se ističe velikom izdašnošću, izuzetnom kakvoćom i radi se o području, koje je u „Strategiji upravljanja vodama“ (N.N. br. 91/08) označeno kao područje sa strateški važnim zalihama pitke vode za Republiku Hrvatske, te kapacitetom od 1000 l/s crpilište osigurava potrebe za vodom na području od rubnih dijelova Slavenskog Broda na zapadu do Vinkovaca, Tovarnika, Županje, Drenovaca i Gunje na istoku gdje živi oko 300 000 stanovnika.

Analize fizikalnih svojstava, kemijskog i bakteriološkog sastava sukladno Pravilniku o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe (NN br. 125/17) pokazuju da su podzemne vode na lokaciji regionalnog crpilišta izuzetno dobre prirodne kakvoće, a s obzirom na geološke i hidrogeološke

*jasna@vkv.hr



značajke područja istraživanja postoji vrlo dobra mogućnost zaštite podzemnih voda. Međutim, zbog naglog razvoja poljoprivredne proizvodnje i urbanizacije sve su intenzivniji antropogeni pritisci koji mogu utjecati na promjenu kakvoće podzemnih voda. Obzirom da su prvi rezultati istraživanja na promatranom području pokazali da su podzemne vode u vodonosnim slojevima, iz kojih se crpi voda za potrebe vodoopskrbe dobre kakvoće, vrijednosti pojedinih pokazatelja, primjerice arsena, mangana i željeza (Kopić, 2016) pokazuju postupnu promjenu u vremenu.

Ranjivost vodonosnika u najširem kontekstu može se opisati kao mogućnost onečišćenja vodonosnika od posljedica aktivnosti na površini terena (NRC, 1993). Ranjivost vodonosnika nije moguće izmjeriti izravno ili *in situ*, ona je relativno, nemjerljivo i bezdimenzijsko svojstvo (Vrba i Zaporozec, 1994). Zaštita vodonosnika od onečišćenja kroz ocjenu ranjivosti je prepoznata kao važan dio zaštite vodonosnika u svjetskoj praksi. S obzirom na ponašanje određene vrste onečišćivala, u određenim hidrogeološkim uvjetima, razlikuje se prirodna i specifična ranjivost vodonosnika. Prirodna ranjivost jest osjetljivost podzemne vode na onečišćenja koja uključuje geološke, hidrogeološke i hidrološke uvjete promatranog područja, a nije ovisna o značajkama onečišćujuće tvari i načinu kretanja onečišćenja. Specifična ili integralna ranjivost jest osjetljivost podzemne vode na onečišćenja koja uključuje značajke onečišćenja ili grupe onečišćenja i njihov odnos prema hidrogeološkom sustavu. Za utvrđivanje prirodne i specifične ranjivosti vodonosnika primjenjuju se različite metode, od empirijskih do fizikalnih metoda, koje se kontinuirano razvijaju i modificiraju nastojeći se prilagoditi specifičnostima istraživanih područja i zahtjevima krajnjih korisnika. Rezultati dobiveni ocjenom ranjivosti priljevnog područja, prikazuju se kartama različitih mjerila, koje predstavljaju hidrogeološke značajke promatranog prostora. Na karti ranjivosti se izdvajaju dijelovi priljevnog područja koji su obzirom na prirodna obilježja manje ili više izloženi potencijalnom štetnom djelovanju s površine terena.

U ovom radu će se definirati specifična ranjivost priljevnog područja regionalnog crpilišta „Istočna Slavonija“ Sikirevci na lindan i nitrate na osnovu prikupljenih podataka i analiza geoloških i hidrogeoloških parametara.

Zaštita podzemnih voda sukladno regulativi Republike Hrvatske

Područje na kojem se nalazi crpilište mora biti zaštićeno od namjernog ili slučajnog zagađenja i od drugih utjecaja koji mogu nepovoljno djelovati na zdravstvenu ispravnost vode ili na njegovu izdašnost, sukladno s člankom 90 Zakona o vodama" (N.N. br. 153/09; 63/11; 130/11; 56/13; 14/14; 46/18).

Pravilnikom o uvjetima za utvrđivanje zona sanitarne zaštite izvorišta (N.N. br. 66/11 i 47/13) propisuju se uvjeti za utvrđivanje zona sanitarne zaštite izvorišta koja se koriste za javnu vodoopskrbu, mjere i ograničenja koja se u njima provode, rokovi i postupak donošenja odluka o zaštiti izvorišta.



Europski parlament i Vijeće su 1991. godine usvojili *Direktivu Europske unije br. 91/676/EEZ o zaštiti voda od onečišćenja koja uzrokuju nitrati poljoprivrednog podrijetla*, poznatiju kao Nitratnu direktivu (91/676/EEC), kako bi spriječili onečišćenje tla i vode nitratima iz mineralnih gnojiva.

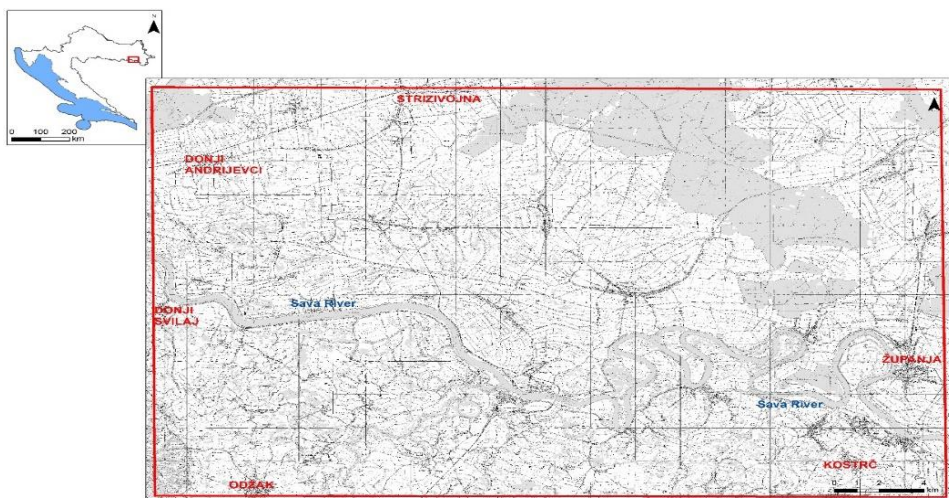
Odlukom o utvrđivanju ranjivih područja u Republici Hrvatskoj (N.N. br.130/12) utvrđena su ranjiva područja na nitrate, te je na istim potrebno provesti pojačane mjere zaštite voda od onečišćenja nitratima iz poljoprivrede. Također, danom pristupanja RH Europskoj uniji donesen je *Akcijski program zaštite voda od onečišćenja uzrokovanog nitratima poljoprivrednog porijekla* (N.N. br. 15/13). Prema navedenoj Odluci, oko 10 % kopnenog teritorija RH označeno je kao ranjivo na nitrate.

Nitratna direktiva nalaže utvrđivanje doprinosa poljoprivrede na opterećenje voda hranjivim tvarima, prvenstveno nitratima i fosfatima, no monitoring koji se danas provodi ne odražava stvarno stanje utjecaja onečišćenja iz poljoprivrede.

Kodeksima dobre poljoprivredne prakse pokušava se umanjiti rizik od difuznog onečišćenja nitratima i fosfatima iz intenzivne poljoprivrede.

Materijali i metode

Prostor obuhvaćen ovim istraživanjem se nalazi na prostoru između Županje na istoku, Strizivojne na sjeveru i Donjih Andrijevac na zapadu i prikazan je na Slici 1. Zbog karakteristika prostiranja kaptiranih vodonosnih slojeva područje istraživanje je prošireno na prostor Federacije Bosne i Hercegovine i to do Kostrča na zapadu, Donjeg Svilaja na zapadu i Odžaka na jugu (Kopić, 2016).



Slika 1. Prostorni položaj područja istraživanja
Figure 1. Spatial location of the study area



S ciljem definiranja i interpretacije geoloških, hidrogeoloških i podataka istraživanog prostora korišteni su podaci:

- objavljenih i neobjavljenih radova i tehničkih izvješća,
- hidropedološke karte Republike Hrvatske, M 1:300.000 (Vidaček i sur. 2003),
- postojeće klasifikacije tla za područje Republike Hrvatske (Škorić, 1985),
- pedološke karte Bosne i Hercegovine 1: 50.000, sekcije Brod-3 i Brod-4, Derventa-2, Vinkovci-3 i Vinkovci-4 i Tuzla-1, (Kovačević i sur., 1976),
- klimatski atlas Republike Hrvatske (Zaninović i sur., 2008),
- o srednjim godišnjim oborinama preuzeti od Državnog hidrometeorološkog zavoda i odnose se na razdoblje od 2000. do 2014. godine.

Navedeni podaci prikupljeni su od Javnih isporučitelja vodnih usluga Vinkovačkog vodovoda i kanalizacije d.o.o. Vinkovci, Hrvatskog geološkog instituta, Zagreb, Vodovoda i kanalizacija OJDKP Šamac i JP Komunalac d.o.o. Odžak, Zavoda za javno zdravstvo Osječko-baranjske županije i Državnog hidrometeorološkog zavoda.

Svi podaci su obrađeni i pripremljeni za analize pomoću GIS tehnologije, programskim paketom ArcGis Desktop, tvrtke ESRI. Korištena je Spline metoda interpolacije koja kao rezultat daje vrlo fine, ugađene linije prijelaza te kao takva najbolje aproksimira prirodno stanje parametara. Zatim je GIS tehnologijom, pomoću alata za prostorne rasterske analize u ekstenziji „*Spatial Analyst Tool*“ *Raster Calculatorom* određena algebarska razlika po ćelijama između rastera koji prikazuje dubine do razine podzemne vode i debljina krovinskih naslaga iznad razina podzemnih voda.

Za procjenu prirodne i specifične ranjivosti šireg područja crpilišta „Istočna Slavonija“ Sikirevci na nitrata i lindan izabrana je COP metoda. Metoda je razvijena u Španjolskoj u razdoblju od 2001. do 2002. godine na Sveučilištu u Malagi, u sklopu projekta COST 620 (2004) i potpuno je konceptom i terminologijom usklađena s „Europskim pristupom“ procjene ranjivosti.

Rezultati i rasprava

Prirodna ranjivost, prema zaključcima projekta COST 620 (2004) uključuje geološke, hidrološke i hidrogeološke uvjete razmatranog područja i pri tom ne razmatra prirodu samog onečišćivala i scenarij onečišćenja. Za ocjenu specifične ranjivosti, s obzirom na određeno onečišćivalo ili grupu onečišćivala, pored značajki sustava koje se koriste za ocjenu prirodne ranjivosti, potrebno je uzeti u obzir i obilježja onečišćivala te kako ona utječu na njegov prijenos, hidrogeološki sustav, te scenarij onečišćenja.

„Europski pristup“ procjene specifične ranjivosti, prema protokolu koji je predložen u sklopu projekta COST Action 620 (2004), sastoji se u određivanju indeksa specifičnog zadržavanja pojedinog onečišćenja, koji se kombinira s ostalim faktorima već procijenjene prirodne ranjivosti. „Europski pristup“ predlaže tri faktora za procjenu prirodne ranjivosti:



zaštitnu ulogu krovinskih naslaga (O), utjecaj koncentracije toka (C) i režim oborina (P). Za ocjenu specifične ranjivosti „Europski pristup“ koristi specifični faktor (S).

Procjena prirodne ranjivosti COP metodom

Faktor krovinskih naslaga (O) kvalitativno opisuje utjecaj razrjeđenja i zadržavanja onečišćivala kroz nesaturiranu zonu vodonosnika. Kombinacijom značajki tla (O_s) i litološke građe nesaturirane zone (O_L) procjenjuje se faktor krovinskih naslaga (O). Kod procjene faktora O na području istraživanja poštivane su sve upute definirane metodologije. Postupkom kombiniranja podataka dobiven je faktor krovinskih naslaga COP metode, primijenjene na području istočne Slavonije, u vrijeme niskih i visokih razina podzemnih voda. Iz 32 točkasta podatka s istražnih bušotina, piezometara i zdenaca, smještenih na području istraživanja, dobiveni su podaci za normalne hidrološke uvjete oborina i niske razine podzemnih voda i podaci o hidrološkim uvjetima visokih razina podzemnih voda.

Faktor koncentracije toka (C) predstavlja koncentraciju površinskog otjecanja koja omogućuje izravnu infiltraciju oborina, izbjegavajući pri tome naslage nesaturirane zone i njihovu zaštitnu funkciju. Kod procjene faktora C za istraživano područje, u potpunosti je korišten scenarij 2. budući na području istraživanja nema mjesta koncentriranog uviranja vode s površine terena u podzemlje, niti okršenih dijelova slivnog područja. Stoga je za izradu karte faktora koncentracije toka C, isključivo korišten podfaktor (sv) kombinacija nagiba terena i prisutne vegetacije. Budući da je topografija pretežito ravničarska, cijelo područje spada u kategoriju nagiba manjeg od 8 %.

Faktorom oborina (P) izražava se sposobnost vode da prenese onečišćenje kroz nesaturiranu zonu do vodnog lica. Količina oborina (P_Q) i intenzitet oborina (P_I) su dva obilježja koja određuju količinu infiltracije i služe za procjenu faktora P. Vrijednost P_Q se određuje preko prosječne količine oborina u vlažnoj godini i svrstava se u pet klasa. P_I podfaktor je vremenska raspodjela oborina kroz godinu, a dobije se tako da se prosječna godišnja količina oborina podjeli s brojem kišnih dana u godini. Konačna vrijednost faktora P dobivena je zbrajanjem ova dva podfaktora. Ranjivost vodonosnika COP metodom se prikazuje na karti i razlikuju se pet različitih klasa ranjivosti, ovisno o rasponima ukupnog COP indeksa, od vrlo niske do vrlo visoke.

Na istraživanom području, prema rezultatima procjene prirodne ranjivosti metodom COP, što je vidljivo na kartama ranjivosti zaštitna uloga pokrovnih naslaga je vrlo izražena, što je svakako posljedica velike debljine slabopropusnih slojeva iznad razine podzemne vode (Slika 2 i 3) (Kopić, 2016).



Slika 2. Karta prirodne ranjivosti vodonosnika za vrijeme niskih voda
Figure 2. Map of the natural vulnerability of aquifers during low waters



Slika 3. Karta prirodne ranjivosti vodonosnika za vrijeme visokih voda
Figure 3. Map of the natural vulnerability of aquifers during high waters

Specifični faktor S za onečišćenje od nitrata i lindana

Osnova za procjenu specifične ranjivosti je ocjena prirodne ranjivosti vodonosnog sustava kojoj se dodaje faktor S – *specifični faktor*. Specifični faktor predstavlja značajke stijene i mogući kapacitet koji će dovesti do sniženja onečišćenja. Specifični faktor se temelji na izračunavanju faktora naslaga i faktora onečišćivača, te je prilikom njegova izračuna potrebno uzeti u obzir i specifične procese nastale zbog svojstva tla i svojstva onečišćenja.



Lindan je registriran kao insekticid 1940. godine i spada u skupinu spojeva koji su vrlo postojani u prirodi i predstavlja značajnu prijetnju ljudskom zdravlju i okolišu. Stockholmskom konvencijom iz 2009. godine zabranjen je u 52 zemlje, ograničen u 33 zemlje a registriran je u 17 zemalja, u cijeloj Europskoj uniji zabranjeno je korištenje tek 2008. godine. Iako područje istraživanja nije okarakterizirano kao ranjivo na nitrate obzirom na *Odluku o utvrđivanju ranjivih područja u Republici Hrvatskoj* (N.N. br. 130/12) radi se o području koje se najvećim djelom bavi poljoprivrednom proizvodnjom a najčešći antropogeni izvori onečišćenja u područjima vodocrpilišta su nitrati koji su u podzemne vode dospjeli poljoprivrednim aktivnostima (Nakić i sur., 2001). Istjecanje iz septičkih jama, neizgrađeni i neodgovarajuće izgrađeni kanalizacijski sustavi, atmosferska depozicija i primjena organskih gnojiva doprinose onečišćenju nitratima, kao i problemima povezanim s tim onečišćenjima (Wakida i Lerner, 2005). Izgradnjom sustava odvodnje te načelima dobre poljoprivredne prakse pokušava se umanjiti rizik od difuznog onečišćenja nitratima iz intenzivne poljoprivrede. Primjenom kvantitativne COP metode utvrdit ćemo koje dio istraživanog područja najranjivije u odnosu na lindan i nitrate.

Specifična ranjivost se određuje u šest koraka, definiranjem onečišćivača i određivanjem potencijalnih procesa koji utječu na zadržavanje onečišćivala u nesaturiranoj ili saturiranoj zoni. Također treba napomenuti da se ocjena specifične ranjivosti provodi za svako pojedino onečišćivalo. Sumarni efektivni indeks procesa prema predloženom postupku procjene specifične ranjivosti (COST 620) predstavlja značajke sloja i ponašanje onečišćivala međusobno usklađene za pojedine procese i sumirane unutar jednog sloja. Za procese za koje ne postoje fizikalno-kemijske značajke ili značajke onečišćivala ili podloge, gubi se utjecaj i ostanu samo oni procesi za koje je utvrđen utjecaj onečišćivala i naslaga. Definiranim koracima dobiven je scenarij ponašanja lindana koji se u tlu zadržava procesima adsorpcije na česticama gline i organske tvari i aerobne degradacije. Nitrati u tlu se zadržavaju zbog procesa redukcije u nitrite ili amonij ion. Kako su na navedenom području prisutni reduktivni uvjeti, indeks zadržavanja nitrata je dosta velik. Utjecaji pojedinih procesa se sumiraju (Tablica 1).

Tablica 1. Konačni rezultati izračuna specifičnog faktora S za pojedina onečišćivala po vrstama naslaga

Table 1. Final results of calculation of specific factor S for individual pollutants by types of deposits

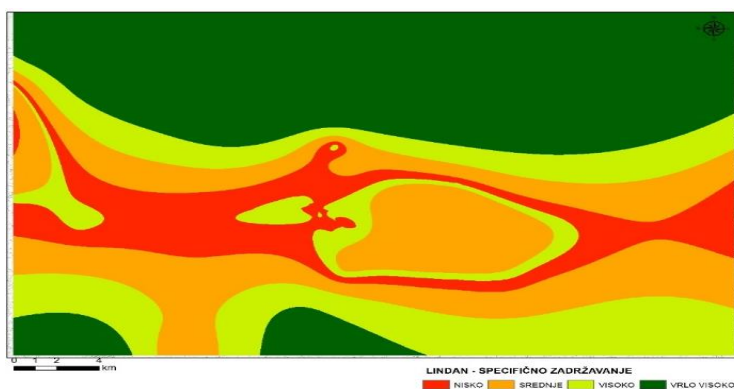
	Lindan <i>Lindane</i>	Nitrati <i>Nitrates</i>
Slabo propusne naslage/ <i>Poorly permeable layers</i>	0,875	1
Dobro propusne naslage/ <i>Well-permeable layers</i>	0	1

Indeks specifičnog zadržavanja u nekoj točki sliva dobije se zbrajanjem efektivnih indeksa pojedinih slojeva i mora biti pozitivna vrijednost. Pozitivna vrijednost ukazuje na pružanje zaštite vodonosnika od onečišćenja. Na kraju se zbroje svi indeksi specifičnog zadržavanja

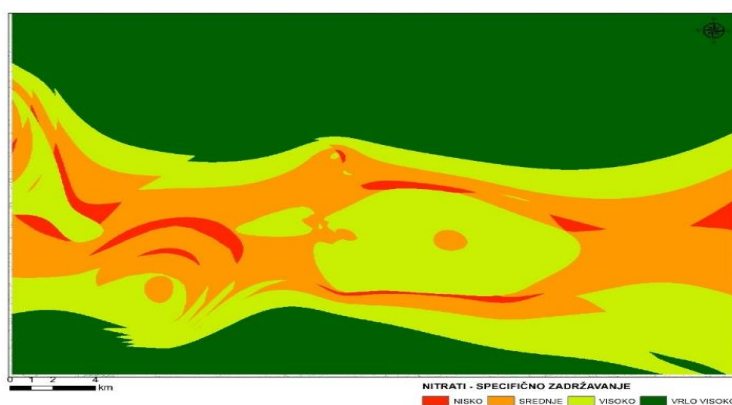


za pojedine slojeve po dubini. Krajnji rezultat je indeks specifičnog zadržavanja u svakoj točki promatranog područja i isti predstavlja specifični faktor S u procjeni specifične ranjivosti vodonosnika. Na kraju se faktor S prikazuje pomoću karte koja predstavlja prostornu raspodjelu indeksa specifičnog zadržavanja za pojedina onečišćenja Slikama 4 i 5 (Kopić, 2016).

Iz Slika 4 i 5 vidljivo je da postoji stanovita razlika u procijenjenom indeksu zadržavanja lindana i nitrata. Naime, do razlike je došlo jer se nitrati podjednako zadržavaju i u dobro propusnim i u slabo propusnim naslagama, dok se lindan u dobro propusnim naslagama ne zadržava, a u slabo propusnim naslagama zadržava nešto slabije od nitrata.



Slika 4. Indeks specifičnog zadržavanja lindana
Figure 4. Index of specific lindane retention



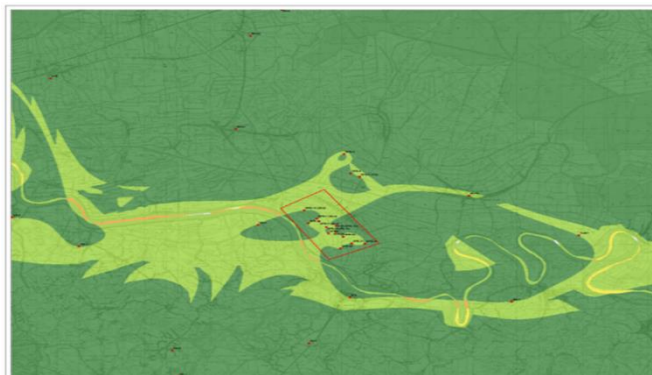
Slika 5. Indeks specifičnog zadržavanja nitrata
Figure 5. Index of specific nitrate retention



Karta specifičnog zadržavanja onečišćenja (Slike 4 i 5), dobivena ranije spomenutim načinom s vrijednostima specifičnog faktora S za svako pojedino onečišćenje, u daljnjem postupku se zbraja s vrijednosti faktora O, izračunatog kod procjene prirodne ranjivosti vodonosnika primjenom COP metode. Na taj način specifični faktor dodatno doprinosi zaštitnoj ulozi pokrovnih naslaga, jer omogućava procese koji zadržavaju onečišćenje prije nego što ono dospije do podzemne vode. Nakon zbrajanja zaštitne funkcije pokrovnih naslaga, u procjenu se uključuju faktori C i P procijenjeni u metodi prirodne ranjivosti, pa izraz za izračun specifične ranjivosti po COP metodi glasi:

$$C * (O + S) * P = COP_{\text{specifično}} \quad (1)$$

U slučaju šireg područja regionalnog crpilišta „Istočna Slavonija“ prirodna ranjivost procijenjena COP metodom je već izrazito niska, tako da je utjecaj indeksa specifičnog zadržavanja nedovoljno izražen. Karta specifične ranjivosti za onečišćenje nitratima i lindanom prikazane su na Slikama 5 i 6 (Kopić, 2016).



Slika 5. Karta specifične ranjivosti vodonosnika za vrijeme visokih voda-nitrati
Figure 5. Map of specific aquifer vulnerability during high water-nitrates



Slika 6. Karta specifične ranjivosti vodonosnika za vrijeme visokih voda-lindane
Figure 6. Map of specific aquifer vulnerability during high water-lindane



Slike 5 i 6 ukazuju na dosta dobro preklapanje razina specifične ranjivosti vodonosnika na nitrate i lindan, iako su postojale razlike u izračunu faktora specifičnog zadržavanja za jedno i drugo spomenuto onečišćivalo. Naime, zaštitna funkcija pokrovnih naslaga procijenjena u prirodnoj ranjivosti poništava je tu razliku, pa je moguće ta onečišćenja istovjetno promatrati. Manje razlike koje se ipak javljaju u raspodjeli kategorija specifične ranjivosti posljedica su raspodjele dobro propusnih naslaga na području istraživanja.

Zaključci

Primjenom COP metode izvršena je procjena prirodne i specifične ranjivosti prekograničnog vodonosnika na regionalnom crpilištu „Istočna Slavonija“ Sikirevci. Iz rezultata je vidljivo da je glavna područja istraživanja procijenjena u kategoriji vrlo niske ranjivosti na onečišćenje lindanom i nitratima. Područje niske specifične ranjivosti na nitrate i lindan nalazi se na središnjem dijelu područja istraživanja, u prostoru gdje su razine podzemne vode u vrijeme visokih voda najbliže površini, tj. debljina nezasićene zone najmanja. Jedino je područje rijeke Save okarakterizirano kao visoko i srednje ranjivo na onečišćenja nitratima i lindanom, što je i razumljivo, jer se radi o površinskom vodotoku koji prihranjuje okolno područje. Šire područje regionalnog crpilišta „Istočna Slavonije“ nalazi se jednim dijelom u kategoriji vrlo niske ranjivosti, a jednim dijelom u kategoriji niske ranjivosti na onečišćenje na nitrate i lindan prema COP metodi ukazuje da je podzemna voda tog vodocrpilišta prirodno dobro zaštićena od spomenutih onečišćenja. Zaštita vodonosnika, odnosno izvorišta, kroz ocjene ranjivosti nije još uvijek prepoznata kao važan dio zaštite podzemnih voda u Republici Hrvatskoj. Karte prirodne i specifične ranjivosti potrebno je koristiti kod definiranja zona sanitarne zaštite pitke vode, kao i kod donošenja odluka u okviru prostornog planiranja, tako da se dijelovi šireg područja istraživanja izdvojeni kao manje ranjivi namjeni za daljnji gospodarski razvoj područja uz uvažavanje općih mjera zaštite.

Literatura

- Akcijski program zaštite voda od onečišćenja uzrokovanog nitratima poljoprivrednog porijekla (NN 15/13).
- Briški, M., Brkić, Ž., Urumović, K. (2013): Konceptualni model vodonosnog sustava na širem području Sikirevaca, Zbornik radova, V savjetovanje geologa Bosne i Hercegovine, 77-78, Pale.
- COST 620 (2004): Vulnerability and risk mapping for the protection of carbonate (karst) aquifers. Final report (COST action 620), European Commission, Brussels.
- Kopić, J. (2016): Određivanje specifične ranjivosti vodonosnika u priljevnom području regionalnog crpilišta „Istočna Slavonija“ Sikirevci, Disertacija. RGNF. Sveučilište u Zagreb.
- Kovačević, P., Kalinić, M., Pavlič V. (1976): Detaljna klasifikacija tala i izrada pedološke karte posavine, mjerila 1:50.000. Zemljište i biljke br., 13. Beograd.



- National Research Council, NRC (1993): Groundwater Vulnerability Assessment. Predicting Relative Contamination Potential Conditions of Uncertainty. National Ac.Press, 204 str., Washington, D.C.
- Nakić, Z., Bačani, A., Vlahović, T. (2001): Antropogeni utjecaj na podzemne vode crpilišta Strmec (Zagreb, Hrvatska). Rudarsko-geološko-naftni zbornik 13:25-38.
- Europska komisija: Nitratna direktiva Europske unije (91/676/EEC)
- Odluka o utvrđivanju ranjivih područja u Republici Hrvatskoj (NN 130/12).
- Pravilnik o uvjetima za utvrđivanje zona sanitarne zaštite izvorišta (NN 6/11; 47/13).
- Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe (NN 125/17).
- Strategija upravljanja vodama (NN 91/08).
- Škorić, A. (1985): Priručnik za pedološka istraživanja. Fakultet poljoprivrednih znanosti, Zagreb.
- Vidaček, Ž., Bogunović, M., Husnjak, S., Sraka, M., Bensa, A., Petošić, D. (2003): Hidropedološka karta Republike Hrvatske s tumačem, M 1:300000. Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb.
- Vrba, J., Zaporozec, A.(eds) (1994): Guidebook on Mapping Groundwater Vulnerability. International Association of Hydrogeologists. Verlag Heinz Heise, Hannover.
- Wakida, F.T. & Lerner, D.N. (2005): Non-agricultural sources of groundwater nitrate: a review and case study. Water Research 39: (1), 3-16.
- Zaninović, K., Gajić-Čapka, M., Perčec-Tadić, M., Vučetić, M., Milković, J., Bajić, A., Cindrić, K., Cvitan, L., Katušin, Z., Kaučić, D., Likso, T., Lončar, Ž., Mihajlović, D., Pandžić, K., Patarčić, M., Srnc, L., Vučetić, V. (2008): Klimatski atlas Hrvatske 1961-1990, 1990. – 2000. Državni hidrometeorološki zavod. Zagreb.
- Zakon o vodama (NN 153/09; 63/11; 130/11; 56/13; 14/14; 46/18).



EVALUATION OF SPECIFIC VULNERABILITY OF THE AQUIFERS ON NITRATES AND LINDANE IN THE REGIONAL AREA OF THE REGIONAL WELL FIELD "EASTERN SLAVONIA" ACCORDING TO EUROPEAN ECOLOGICAL STANDARDS

UDC: 628.14 : 004.057.2 EU
628.14 : 502. 14

Jasna Kopic¹, Sanja Gongeta²

¹Vinkovački Vodovod i kanalizacija d.o.o., Dragutina Žanića- Karle 47a, 32100 Vinkovci, Croatia

²College of Applied Sciences "Lavoslav Ružička" in Vukovar, Županijska 50, 32000 Vukovar, Croatia

professional paper

Summary

Aquifers in the area of eastern Slavonia belong to the alluvial deposits of the river Bosna, where the "Eastern Slavonia" well field Sikirevci is based. This paper defines the geographic surface of the aquifer Velika Kapanica and analyzes the roof covering of groundwater in terms of groundwater protection and presents researches conducted on the basis of field recognition and data collected from the territory of the Federation of Bosnia and Herzegovina and the Republic of Croatia. European ecological standards are among the highest in the world so the "European approach" is being used to assessing specific vulnerability and the protocol proposed under the COST Action 620 project and using the COP method to assess the specific vulnerability of the aquifers on Nitrate and Lindane. Finally, the paper presents the results of the exploration of groundwater flowing on the hail of the inflow area and compares the percentage of iron, manganese, natural ammonia and arsenic values in drinking water supply according to European legal regulation.

Keywords: European ecological standards, evaluation of specific vulnerability of the aquifer, regional well field "Eastern Slavonia"



ARSENIC CONTAMINATION OF SEAWATER AND FISH FROM BAR REGION (MONTENEGRO)

UDC: 551.463 : 543.3(497.16 Bar)

**Tanja Kragulj¹, Gorica Vuković², Vojislava Bursić³, Aleksandra Petrović^{3*},
Dušan Marinković³, Bojan Konstantinović³, Nikola Puvača⁴**

¹Agricultural Vocational School, Bjeliši bb, 85000 Bar, Montenegro

²Institute of Public Health of Belgrade, Bulevar despota Stefana 54A, Belgrade, Serbia

³University of Novi Sad, Faculty of Agriculture, Dositeja Obradovića 2, Novi Sad, Serbia

⁴University Business Academy, Faculty of Economics and Engineering Management, Novi Sad, Serbia

original scientific paper

Summary

Arsenic (As) and inorganic arsenic compounds have been classified by the International Agency for Research on Cancer (IARC) as carcinogenic to humans (Group 1), because of the increased cancer incidences at certain sites in people exposed to arsenic at work, environment or through the diet. Arsenic is widely distributed in nature and commonly associated with the mines and ores such as lead, copper and gold. Elemental arsenic occurs rarely, therefore it is usually found in four oxidation states: As(-III), As(0), As(III), and As(V). In natural waters, arsenic is frequently found in an inorganic form as oxyanions of trivalent arsenite or pentavalent arsenate. The average arsenic concentrations in the open seawater are typically around 1.5 mg/L and usually show little variation. However, the concentrations are variable in the coastal seawater, as they are conditioned by the river inputs, salinity or redox gradients. The water was sampled twice a year at three localities, on two depths. The fish were collected from the daily catch of the local fisherman by the random principal choice. The presence of arsenic in water samples and fish muscle tissue was detected applying Atomic Absorption Spectroscopy (HG/CV-AAS) by the Thermo electron S2 AA System. Arsenic was below the limit of detection only once during the study, at locality Sutomore, in January, from the water sampled in the open seawater. The highest arsenic concentration was obtained in the water sampled in the same period, but at Volujica locality (3.43 µg/L). The presence of arsenic was detected in all eight prospected fish species. The highest concentrations and above maximum allowed concentrations were obtained in muscle tissue of two skate species, *Raja montagui* (3.05 mg/kg) and *R. miraletus* (2.47 mg/kg). Regarding the proven risk of arsenic on human health and the environmental conditions, continuous monitoring of water, sediment and fish should be implemented in order to assess arsenic concentrations and if possible, reduce its sources in seawater.

Keywords: arsenic, marine water, sediment, contamination, Montenegro

Introduction

International Agency for Research on Cancer (IARC) classified arsenic (As) and the inorganic arsenic compounds as human carcinogens (Group 1) according to the combined results of the epidemiological studies, carcinogenicity studies on experimental animals, as

*petra@polj.uns.ac.rs



well as the data regarding the chemical characteristics, metabolism and modes of carcinogenic actions. IARC has also highlighted the increased cancer incidences at certain localities in people exposed to the arsenic at work, in the environment or through the diet (ATSDR, 2007).

Arsenic is a naturally occurring element, widely distributed in nature and commonly associated with the mines and ores such as lead, copper and gold. Elemental arsenic occurs rarely, therefore it is usually found in four oxidation states: As(-III), As(0), As(III) and As(V). Generally, it is combined with other elements, such as oxygen, chlorine and sulfur. Inorganic arsenic compounds, such as arsenic trioxide, sodium arsenite and arsenic trichloride are the most common trivalent compounds, and arsenic pentoxide, arsenic acid and arsenates (lead arsenate and calcium arsenate) are the most common pentavalent compounds. Common organic arsenic compounds are arsanilic acid, methylarsonic acid, dimethylarsinic acid (cacodylic acid) and arsenobetaine (EFSA, 2014).

About 90% of the total produced arsenic has been used as a wood preservative medium - copper chromated arsenate (CCA), where the treated wood is resistant to rotting and decay. In the last century the inorganic arsenic and its compounds were predominantly used in agriculture as pesticides, especially for cotton and in orchards (ATSDR, 2007). Although its use was banned, organic arsenic compounds, such as cacodylic acid, disodium methylarsenate (DSMA) and monosodium methylarsenate (MSMA), are still used as pesticides in cotton production and golf field maintenance in United States of America (ATSDR, 2007). The use of organic arsenic compounds was frequent in livestock production, as additives in animal feed (ATSDR, 2007). In order to form the metal mixtures or alloys with the improved properties, low levels of elemental arsenic are added to other metals. Nevertheless, today, the greatest use of arsenic is in lead-acid batteries for automobiles and in semiconductors and light-emitting diodes (ATSDR, 2007).

Since it is a natural element, arsenic may enter the air, water and soil from wind-blown dust, runoff and leaching. The arsenic is usually released in the atmosphere through volcanic eruptions, mining and smelting copper and lead and from coal-fired plants and incinerators. Once released, arsenic changes its forms by reactions with other molecules present in the air, soil or water. The most of the arsenic compounds are soluble in water, so it easily gets into the lakes, rivers, oceans, underground waters, rain and snow. Ultimately, most arsenic ends up in the water sediment. In natural waters, arsenic is frequently found in an inorganic form as oxyanions of trivalent arsenite or pentavalent arsenate. The average arsenic concentrations in the open seawater are typically around 1.5 mg/L and usually show little variation (Smedley and Kinniburgh, 2001). However, the concentrations are variable in the coastal seawater, as they are conditioned by the river inputs, salinity or redox gradients.

The main source of arsenic intake for human is through the diet and very small percentage through the air and drinking water. The predominant dietary source of arsenic is seafood, rice and rice cereals, mushrooms and poultry (EFSA, 2014). Although the seafood contains the greatest amount of arsenic, in fish and shellfish it can be found in anorganic form of



arsenobetaine, which is less harmful. The inorganic and more harmful forms of arsenic are usually found in seaweed. Although high heavy metal concentrations may exist in the water, it does not necessarily comprise direct toxicological risk to fish, especially in the absence of significant bioaccumulation (Alina et al., 2012). Nevertheless, certain fish and shellfish species, even in low heavy metal concentrations exhibit toxic effects, because of the bioaccumulation and magnification in their bodies. Thus, heavy metal pollution represents a serious concern to human health.

The aim of this research was to obtain data on arsenic contamination in water and fish from the Bar coastal region.

Materials and methods

The water and fish were sampled twice during 2018 (August and January) at three localities in the Bar region: Volujica, Bar harbour and Sutomore. The water samples were collected with a Friedinger sampler (1L) from two depths of the water column and two points regarding the distance to coast. The water was stored in the polyethylene bottles and preserved with nitric acid (1:1). The fish were collected from the daily catch of the local fisherman by the random principal choice. During the research period, eight fish species were collected: *Mullus surmuletus* Linnaeus, 1758 (surmullet or striped red mullet); *Raja montagui* (Fowler, 1910) (spotted ray) and *Lophius budegassa* Spinola, 1807 (blackbellied angler) from Volujica; *Solea solea* (Linnaeus, 1758) (common sole); *Mugil cephalus* Linnaeus, 1758 (flathead grey mullet) and *Raja miraletus* Linnaeus, 1758 (brown ray) from Bar harbour; *Pagellus erythrinus* (Linnaeus, 1758) (common pandora); *Trachurus mediterraneus* (Steindachner, 1868) (Mediterranean horse mackerel) and *R. miraletus* from Sutomore.

The water and fish samples were prepared for arsenic testing according to Rice et al. (2012). The arsenic contamination was tested using Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) by the Thermo electron S2 AA System. The standard metal solution (stock solution, 1000 mg/L) was made by dissolving 1 g of metal or its salt (calculated on 1 g of metal) in hydrochloric acid (1:1). Diluting the stock solution (with water), a series of lower concentrations of metal were prepared.

Results and discussion

The highest arsenic concentration was obtained in the water sample from January, 2018, in the open seawater at Volujica locality (3.43 $\mu\text{g/L}$). The higher arsenic concentrations were expected in the coastal water samples, due to the industrial and communal wastewater impact and drained water from the surrounding arable lands (Kragulj, 2018). Arsenic was below the limit of detection only once during the study, at locality Sutomore, also in January, 2018, from the water sampled in the open seawater. The arsenic contamination of water samples is presented in Table 1. The concentrations of arsenic in fish muscle tissue are shown in Table 2.



Table 1. Arsenic contamination of water samples

Locality	August				January			
	Depth (m)	Water samples (µg/L)	Depth (m)	Water samples (µg/L)	Depth (m)	Water samples (µg/L)	Depth (m)	Water samples (µg/L)
		Coastal area		Open sea		Coastal area		Open sea
Volujica	0.5	1.23	5.0	2.18	0.5	2.29	5.0	3.43
	3.0	0.07	10.0	0.45	3.0	1.13	10.0	0.81
Bar harbour	0.5	2.15	5.0	2.75	0.5	3.14	5.0	3.21
	3.0	1.94	10.0	0.44	3.0	2.95	10.0	1.14
Sutomore	0.5	0.30	5.0	0.70	0.5	1.70	5.0	-
	3.0	0.45	10.0	1.87	3.0	2.18	10.0	1.34

Table 2. Arsenic concentrations in sampled fish

	Species	Average concentration of detected As (mg/kg)	Diet*	Feeding habit*
Volujica	<i>Mullus surmuletus</i>	2.07	zoobenthos, detritus, zooplankton	demersal: hunting macrofauna (predator)
	<i>Raja montagui</i>	3.05	zoobenthos	demersal: hunting macrofauna (predator)
	<i>Lophius budegassa</i>	2.13	nekton	bathydemersal: hunting macrofauna (predator)
Bar harbour	<i>Solea solea</i>	0.09	zoobenthos	demersal: hunting macrofauna (predator)
	<i>Mugil cephalus</i>	0.03	zooplankton, zoobenthos, detritus, plants	benthopelagic: variable
	<i>Raja miraletus</i>	2.26	zoobenthos	demersal: hunting macrofauna (predator)
Sutomore	<i>Pagellus erythrinus</i>	0.15	zoobenthos, zooplankton, nekton	benthopelagic: hunting macrofauna (predator)
	<i>Trachurus mediterraneus</i>	1.20	zooplankton, nekton	pelagic-oceanic: hunting macrofauna (predator)
	<i>Raja miraletus</i>	2.47	zoobenthos	demersal: hunting macrofauna (predator)

*according to www.fishbase.in



According to SCOOP (Scientific Cooperation on Questions relating to Food, 2004), the total arsenic concentrations in most foods other than fish, seafood and rice were in the low range of 0.0005 to 0.020 mg/kg; exceptions were dry tea and coffee powder (0.144 mg/kg), salt and spices (0.097-0.219 mg/kg) and food supplements such as algae preparations (2-42 mg/kg) (all expressed on a dry mass basis). The same source showed that the average total arsenic concentrations in a mix of marine and freshwater fish and other seafood ranged from 0.100 to 1.8 mg/kg. According to EFSA (2014), humans may be exposed to organic arsenicals (mainly arsenic acid methyl and phenyl derivatives) that are used in agriculture and to organic arsenic usually found in fish, shellfish and seaweed (arsenobetaine and arsenocholine).

The highest arsenic concentrations were obtained in muscle tissue of two skate species, *R. montagui* (3.05 mg/kg) and *R. miraletus* (2.47 mg/kg). These species are small skates, one of the most abundant and widespread species found in the shallow shelf seas and inshore waters of the Mediterranean Sea. Juveniles can be found closer to shore on sandy sediments, while adults are common further offshore on sand and coarse sand-gravel substrates. Juveniles feed on small crustaceans and adults on larger crustaceans and fish (Ellis et al., 2007). According to Smale et al. (2009), the small adult size of *R. montagui* and *R. miraletus* suggests that these species have a relatively short generation time and a high capacity to replace numbers lost to exploitation and predation. Edmonds and Francesconi (1981) and De Clerck et al. (1990) found a positive correlation between arsenic concentrations and fish size, although arsenic bioaccumulation in the function of a fish size is still under discussion.

The high arsenic concentrations in *Raja* species are conditioned by their place in the food chain, as well as their preference to live at the sea bottom, closely to the sediment, which is also contaminated. The obtained results are in accordance with Alina et al. (2012), who have also found the highest arsenic concentrations in long-tailed butterfly ray (*Gymnura poecilura* Shaw, 1804) among twelve prospected fish species (6.57 mg/kg).

According to EFSA (2014), the highest concentrations of the total arsenic were found in shrimp (*Pandalus borealis*), with a concentration range from 13 to 96 mg/kg, while high concentrations were also observed for Atlantic cod (*Gadus morhua*) from 0.5 to 52 mg/kg, and haddock (*Melanogrammus aeglefinus*) from 3 to 23 mg/kg. According to Julshamn et al. (2004), Norwegian fish showed arsenic concentrations in individual specimens of less than approximately 5 mg/kg. The percentage of inorganic arsenic to total arsenic in fish fillets for about 20 species caught in the open sea off the Norwegian coast was 0.1% (except for tuna fish which was about 9%), and for blue mussels the percentage was on average 1%. Sirot et al. (2009) have found the highest total arsenic concentrations of 12 to 34 mg/kg in bottom dwelling fish species, with the highest concentrations of inorganic arsenic varying from 0.068 to 0.073 mg/kg in the French coastal region. The study from the Slovak Republic reported a mean value of total arsenic of 0.277 mg/kg in fish and fish products, with a range of 0.010 mg/kg and 1.222 mg/kg for different categories (Pavlovičá and Šalgovičová, 2008).

De Gieter et al. (2002) highlighted that fish accumulate arsenic predominantly via diet, but in contrast to mercury, arsenic does not seem to biomagnify in their bodies. According to Mason et al. (2000) there were no detected differences in the arsenic levels in different



species of fish regarding food source (herbivorous, insectivorous, and carnivorous species), while great differences in arsenic concentration were reported in fillets of oily (i.e. herring) and lean fish (i.e. cod).

Bioaccumulation of a certain chemical refers to the net accumulation by aquatic organisms as a result of an uptake from all environmental sources, such as water, food and sediment, whereas bioconcentration refers to the uptake through the water only. The arsenic derivatives that tend to accumulate in fish and shellfish, also referred as “fish arsenic” (arsenobetaine and arsenocholine), have been found to be essentially nontoxic (Yamauchi et al., 1986; Brown et al., 1990). Schoof et al. (1999) calculated that inorganic arsenic in seafood sampled from the market ranged from <0.001 to 0.002 mg/kg. Nevertheless, Meacher et al. (2002) concluded that the arsenic intake from the air and soil is usually much lower than from food and water. According to Williams et al. (2006), arsenic bioaccumulation in the aquatic ecosystems is dependent on environmental conditions, species diversity and richness, trophic status within the food chain and the uptake route. In aquatic food chains arsenic bioaccumulation does not appear to be significant (Mason et al., 2000; Williams et al., 2006). Arsenic bioconcentration primarily occurs in algae, aquatic invertebrates and lower members of an aquatic food chain. Usually, bottom-feeding and dwelling fish are exposed to the greater quantities of different metals including arsenic, as well as other pollutants and contaminants. Conversely, Mason et al. (2000) highlighted that regardless all the factors that affect arsenic bioaccumulation, no evidence of biomagnification was found, since arsenic concentrations in organisms tended to decrease with an increasing trophic level.

Conclusion

Due to the protein composition and high concentrations of essential fatty acids, such as docosahexaenoic acid (omega-3 fatty acid), fish meat has a great potential in cardiovascular disease prevention, obesity control and brain development and functions. On the other hand, fish may also contain toxic and heavy metals that can induce serious disorders in human metabolism, poisoning and disease occurrence. Regarding the proven risk of arsenic on human health and the environmental conditions, continuous monitoring of water, sediment and fish should be implemented in order to assess arsenic concentrations and if possible, reduce its sources in seawater.

References

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR): Toxicological Profile for Arsenic. U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service, August, 2007.
- Alina, M., Azrina, A., Mohd Yunus, A.S., Mohd Zakiuddin, S., Mohd Izuan Effendi, H., Muhammad Rizal, R. (2012): Heavy metals (mercury, arsenic, cadmium, plumbum) in selected marine fish and shellfish along the Straits of Malacca. *International Food Research Journal*, 19(1), 135-140.



- Brown, R.M., Newton, D., Pickford, C.J., Sherlock, J.C. (1990): Human metabolism of arsenobetaine ingested with fish, *Hum. Exp. Toxicol.*, 9, 41-46.
- De Clerck, R., Vyncke, W., Guns, M., Hoeyweghen, P. (1990): Arsenic levels in cod, flounder and shrimp caught in Belgian coastal waters (1984-1988). *Landbouwtijdschrift*, 43, 289-296.
- De Gieter, M., Leermakers, M., Van Ryssen, R., Noyen, J., Goeyens, L., Baeyens, W. (2002): Total and toxic arsenic levels in North Sea fish. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 43, 406-417.
- Edmonds, J.S., Francesconi, K.A. (1981): The origin and chemical form of arsenic in the school whiting. *Mar. Pollut. Bull.*, 12, 92-96.
- Ellis, J., Ungaro, N., Serena, F., Dulvy, N., Tinti, F., Bertozzi, M., Pasolini, P., Mancusi, C., Noarbartolo di Sciarra, G. (2007): *Raja montagui*. The IUCN Red List of Threatened Species 2007: e.T63146A12623141. <http://dx.doi.org/10.2305/IUCN.UK.2007.RLTS.T63146A12623141.en>. Downloaded on September 2018.
- European Food Safety Authority (EFSA) (2014): Dietary exposure to inorganic arsenic in the European population. Scientific report of EFSA, *EFSA Journal*, 12(3):3597, 1-68.
- Julshamn, K., Lundebye, A.K., Heggstad, K., Berntssen, M.H., Boe, B. (2004): Norwegian monitoring programme on the inorganic and organic contaminants in fish caught in the Barents Sea, Norwegian Sea and North Sea, 1994-2001. *Food Additives & Contaminants*, 21 (4), 365-376.
- Kragulj, T., Purić, M., Vuković, G., Bursić, V., Marinković, D., Stojanović, T., Petrović, A. (2018): Mercury contamination of Raja species from coastal sea of Bar region. In Proceedings of the 24th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, 08-09. October, Szeged, Hungary, pp: 320-323.
- Mason, R.P., Laporte, J.M., Andres, S. (2000): Factors controlling the bioaccumulation of mercury, methylmercury, arsenic, selenium, and cadmium by freshwater invertebrates and fish. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 38 (3), 283-297.
- Meacher, D.M., Menzel, D.B., Dillencourt, M.D., Bic, L.F., Schoof, R.A., Yost, L.J., Eickhoff, J.C., Farr C.H. (2002): Estimation of multimedia inorganic arsenic intake in the U.S. population. *Hum. Ecol. Risk Assess.*, 8(7), 1697-1721.
- Pavlovičá, D., Šalgovičová, D. (2008): Dietary intake of arsenic in the Slovak Republic. *Journal of Food and Nutrition Research*, 47 (1), 6-17.
- Rice, E.W., Baird, R.B., Eaton, A.D., Clesceri, L.S. (2012): Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd Edition. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.
- Schoof, R.A., Yost, L.J., Eickhoff, J., Crecelius, E.A., Cragin, D.W., Meacher, D.M., Menzel, D.B. (1999): A market basket survey of inorganic arsenic in food. *Food Chem. Toxicol.*, 37, 839-846.
- SCOOP (Scientific Cooperation) (2004): SCOOP Report of experts participating in Task 3.2.11: Assessment of the dietary exposure to arsenic, cadmium, lead and mercury of the population of the EU Member States. March, 2004, available at <http://ec.europa.eu/food/food/chemicalsafety/contaminants>.
- Sirof, V., Guérin, T., Volatier, J.L., Leblanc, J.C. (2009): Dietary exposure and biomarkers of arsenic in consumers of fish and shellfish from France. *Science of the Total Environment*, 407 (6), 1875-1885.
- Smale, M.J., Ungaro, N., Serena, F., Dulvy, N., Tinti, F., Bertozzi, M., Mancusi, C., Noarbartolo di Sciarra, G. (2009): *Raja miraletus*. The IUCN Red List of Threatened Species 2009: e.T161599A5461484. <http://dx.doi.org/10.2305/IUCN.UK.2009-2.RLTS.T161599A5461484.en>. Downloaded on September 2018.



Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G. (2001): A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17(2002), 517-568.

Williams, P.N., Islam, M.R., Adomako, E.E., Raab, A., Hossain, S.A., Zhu, Y.G., Feldmann, J., Meharg, A.A. (2006): Increase in rice grain arsenic for regions of Bangladesh irrigating paddies with elevated arsenic in groundwaters. *Environmental Science & Technology*, 40(16), 4903-4908

www.fishbase.in <<http://www.fishbase.in>

Yamauchi, H., Kaise, T., Yamamura, Y. (1986): Metabolism and excretion of orally administered arsenobetaine in the hamster, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 36, 35-355.



ANALIZA MOGUĆNOSTI NAVODNJAVANJA ZADARSKOG ZALEĐA KORIŠTENJEM VODE IZ HIDROTEHNIČKIH SUSTAVA NA SLIVU RIJEKE ZRMANJE I LIČKOM PLATOU

UDK: 626.81(497.581.1)

Enes Obarčanin*, Željko Tusić, Ana Jelka Graf

Vodoprivredno-projektni biro, Ulica grada Vukovara 271, 10000 Zagreb, Hrvatska

stručni rad

Sažetak

Analizom je obuhvaćeno 17.561 ha poljoprivrednih površina na području Zadarske županije, koje su podijeljene u 13 funkcionalnih cjelina. Potrebne količine vode za navodnjavanje predmetnih površina u sušnoj godini iznose 46,5 mil. m³. U tom obimu, na ovom prostoru, su kao mogući izvori identificirani slivovi Ličkog platoa i sliv rijeke Zrmanje. Pri bilanciranju raspoloživih količina vode uvaženi su zahtjevi svih „korisnika“ u slivu i to prema prioritetima, ekološki, vodoopskrbni, energetske i navodnjavanje. Analiza mogućnosti zahvaćanja vode za navodnjavanje na slivu rijeke Zrmanje je usmjerena na lokacije planiranih višenamjenskih hidrotehničkih sustava HE Ervenik i HE Zrmanja. Pregradni profil HE Žegar je izostavljen u ovoj analizi zbog značajnih gubitaka vode koji se javljaju na uzvodnoj dionici. Proizvodni potencijal HE Ervenik u prosječnoj godini iznosi 41 GWh, a na HE Zrmanja 28 GWh. Budući da je pregradni profil HE Ervenik pozicioniran najuzvodnije te je visinski povoljniji u odnosu na navodnjavane površine, a za što je, iskazano kroz utrošak energije u prosječnoj godini, potrebno oko 25 GWh, a to je 17 GWh manje u odnosu na vlastitu proizvodnju. Pregradni profil HE Zrmanja je visinski nepovoljniji u odnosu na navodnjavane površine, jer je za dobavu istih količina vode potrebno utrošiti 38 GWh električne energije što premašuje njenu prosječnu godišnju proizvodnju za 10 GWh. Sveukupni investicijski troškovi prve opcije iznosili bi 5,6 milijardi kuna, a operativni i pogonski troškovi 1,75 kn/m³ distribuirane vode za navodnjavanje. Dok bi investicija u drugu opciju bila niža, odnosno 5,1 milijardi kuna, ali s višim operativnim i pogonskim troškovima od 2,08 kn/m³ distribuirane vode. Za vode sliva Ličkog platoa se može konstatirati da su većim dijelom već i danas iskorištene u sustavu RHE Velebit, a mogućnost korištenja preostalog vodnog potencijala je ograničena kako u pogledu njena akumuliranja tako i transfera do površina za navodnjavanje. Jedina moguća opcija korištenja voda s Ličkog platoa bi bila zahvaćanje prethodno korištene vode u RHE Velebit, odnosno iz akumulacije Razovac. Zahvat vode iz akumulacije Razovac visinski približno odgovara zahvatu na HE Zrmanja stoga im je prosječni godišnji zahtjev za energijom identičan i iznosi oko 38 GWh. Sveukupni investicijski troškovi ove opcije su najniži i iznose 4,9 milijardi kuna, međutim, zbog nemogućnosti pokrića pogona iz vlastite proizvodnje, operativni i pogonski troškovi su izuzetno visoki i iznose 2,91 kn/m³ distribuirane vode. Usporedbom sveukupnih troškova ovih opcija u razdoblju od 50 godina, zahvat vode na pregradnom profilu HE Zrmanja se pokazao kao optimalna opcija kojom se osigurava navodnjavanje značajnog dijela poljoprivrednih površina Zadarske županije.

Ključne riječi: Zadarska županija, Zrmanja, Lički plato, višenamjenski hidrotehnički sustav, navodnjavanje

*enes.obarcanin@hotmail.com



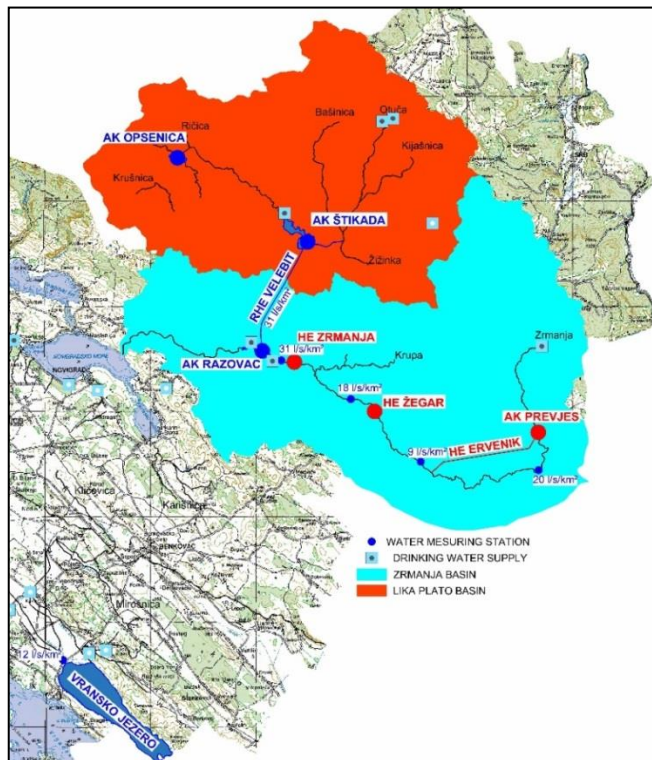
Uvod

Na području Zadarske županije identificirano je ukupno 17.561 ha poljoprivrednih površina pogodnih za navodnjavanje, a bez osiguranog stabilnog izvora vode. Cilj je bio istražiti mogućnosti dobave većih količina vode iz otvorenih vodotoka za potrebe navodnjavanja predmetnih poljoprivrednih površina. Ovim radom su obuhvaćeni samo otvoreni vodotoci i akumulacije koji raspolažu značajnim količinama vode, a to su slivovi Zrmanje i Ličkog platoa.

Glavna tekućica na području Zadarske županije je rijeka Zrmanja sa svojim pritokama. Površina sliva Zrmanje iznosi 1.452 km², od čega na izravni sliv otpada oko 955 km². Hidrotehnički zahvat koji je 1984. godine trajno izmijenio hidrografsku sliku rijeke Zrmanje gradnja je reverzibilne hidroelektrane Velebit (RHE Velebit). Vodotoci Ličkog platoa koji su se u prirodnom stanju gubili u ponorima duž južnog ruba Štikadskog i Gračačkog polja i izvicali uz obale rijeke Zrmanje u njezinu donjem toku izgradnjom RHE Velebit sprovedeni su u dva akumulacijska jezera gornjeg horizonta, Štikada (13,65 hm³) i Opsenica (2,7 hm³), dok je na donjem horizontu, na Zrmanji, izgrađena akumulacija Razovac (1,84 hm³) koja služi za prihvatanje vode koja se crpi na gornji horizont (Elektroprojekt d.d., 1999).

Prema studiji „Višenamjenski hidrotehnički sustav na rijeci Zrmanji“ (Elektroprojekt d.d., 2001), na rijeci Zrmanji planirana su tri višenamjenska hidrotehnička zahvata: HE Ervenik, HE Žegar i HE Zrmanja. Raspoložive količine vode u slivu rijeke Zrmanje moguće je zahvatiti na lokacijama planiranih hidroelektrana: HE Ervenik s pripadajućom akumulacijom Prevjese nizvodno od hidrološke postaje Palanka i na lokaciji planirane HE Zrmanja s pripadajućom istoimenom akumulacijom uzvodno od hidrološke postaje Berberov buk. Zbog velikih gubitaka u slivu Zrmanje koji se javljaju na potezu od hidrološke postaje Prevjese do hidrološke postaje Ervenik značajno je smanjen dotok u pregradni profil HE Žegar. Stoga će biti uzete u obzir samo lokacije HE Ervenik i HE Zrmanja.

Analizama u ovom radu razmatrane su tri lokacije zahvaćanja vode za navodnjavanje (planirane HE Ervenik i HE Zrmanja, te postojeća RHE Velebit), kako bi se došlo do optimalnog tehničkog rješenja, varijante su međusobno uspoređene, i to u pogledu sveukupnih investicijskih i operativnih troškova.

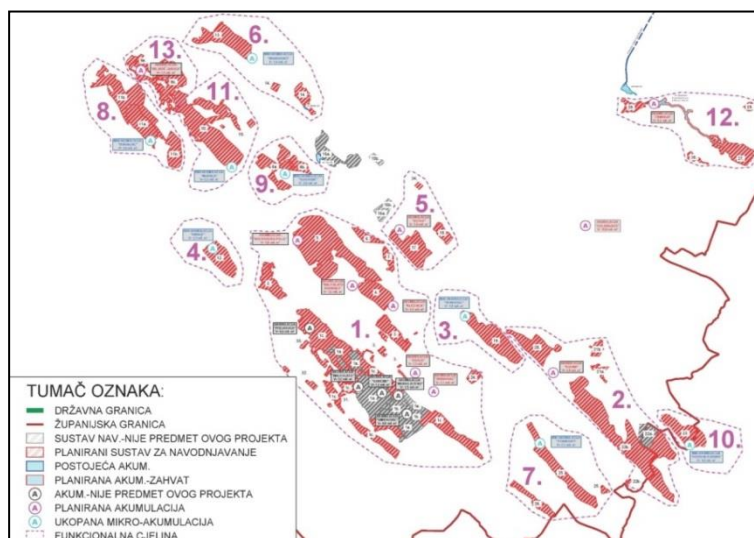


Slika 1. Postojeće i planirano hidrotehničko uređenje sliva Zrmanje i Ličkog platoa
Figure 1. Current and planned hydro-technical arrangement of the Zrmanja basin and the Lika's plateau

Materijali i metode

Područje obuhvata za navodnjavanje

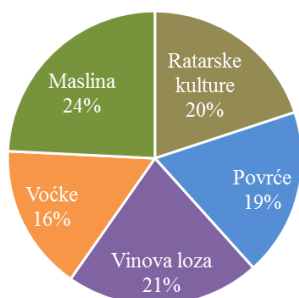
Pregledom karata namjene i korištenja prostora Zadarske županije, analize zainteresiranosti korisnika, izrađene projektne dokumentacije i preklapanjem s kartama ograničenja, utvrđen je planirani obuhvat unutar za koji će biti potrebno osigurati vodu za navodnjavanje. Evidentirano je ukupno 43 lokaliteta pogodnih za izgradnju sustava za navodnjavanje na ukupnoj površini od 20.014 ha. Od navedene ukupne površine, 2.453 ha ima osiguran stabilan izvor vode za navodnjavanje, to se odnosi na postojeće sustave ili sustave za koje postoji projektna dokumentacija u visokom stupnju pripremljenosti. Stoga, razmatrana površina sustava za navodnjavanje bez osiguranog stabilnog izvora vode iznosi 17.561 ha. Ovo područje objedinjuje ukupno 36 sustava za navodnjavanje, podijeljenih u 13 funkcionalnih cjelina, radi optimizacije rada sustava za dobavu vode za navodnjavanje (Slika 2).



Slika 2. Podjela područja obuhvata na funkcionalne cjeline
Figure 2. Units of the functional area

Potrebne količine vode za navodnjavanje

S obzirom na planiranu strukturu poljoprivredne proizvodnje (Slika 3) i potrebe pojedinih kultura za vodom, izračunate su ukupne mjesečne i godišnje bruto potrebe za vodom. Bruto potrebe predstavljaju količinu vode koja je potrebna biljci, uvećanu za gubitke u distribucijskom sustavu i na opremi za navodnjavanje. Ukupne godišnje količine vode koje bi trebalo osigurati za navodnjavanje 17.561 ha u prosječnoj godini iznose 29.155.403 m³, odnosno u sušnoj godini 46.515.546 m³. Prosječna godina je mjerodavna za analizu pogonskih troškova, dok je sušna godina mjerodavna za dimenzioniranje sustava.



Slika 3. Planirana struktura poljoprivredne proizvodnje
Figure 3. Planned structure of agricultural production



Raspoložive količine vode za navodnjavanje

Podaci su obrađeni na hidrološkim postajama duž toka rijeke Zrmanje za period od 1984. do 2013. godine, dok su za analizu količina vode u sustavu RHE Velebit prikupljeni podaci za raspoloživi period od 2003. do 2013. godine. U slivu rijeke Zrmanje analizirana su sveukupno 4 profila u kojima se vrše hidrološka mjerenja, a za procjenu raspoloživih količina iz sustava RHE Velebit obrađeni su podaci o mjesečnim protocima kroz turbine (Hrvatska elektroprivreda d.d., www.hep.hr).

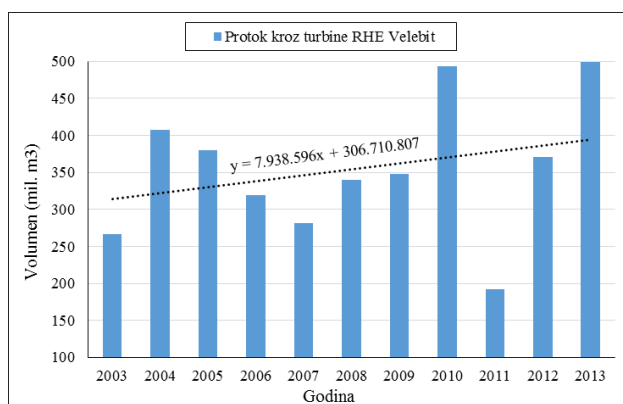
Tablica 1 prikazuje analizirane mjerodavne hidrološke postaje i proračunati godišnji dotok vode u sušnoj godini na promatranim profilima akumulacija u slivu Zrmanje. Na najuzvodnijem profilu Zrmanje, sušni godišnji dotok iznosi oko 115 mil. m³. U nizvodnom toku Zrmanje, između postaja Ervenik i Žegar, uočljiv je značajan gubitak vode u podzemlje, tako da u profilu planirane HE Žegar imamo sušni površinski dotok od samo 40 mil. m³. Na najnižvodnijem profilu HE Zrmanja dolazi do ponovne koncentracije voda rijeke Zrmanje u površinski tok, te ukupni sušni dotok iznosi oko 351 mil. m³.

Tablica 1. Dotok vode u sušnoj godini za akumulacije u slivu rijeke Zrmanje

Table 1. Water inflow during the dry year for the hydro accumulation in the Zrmanja river basin

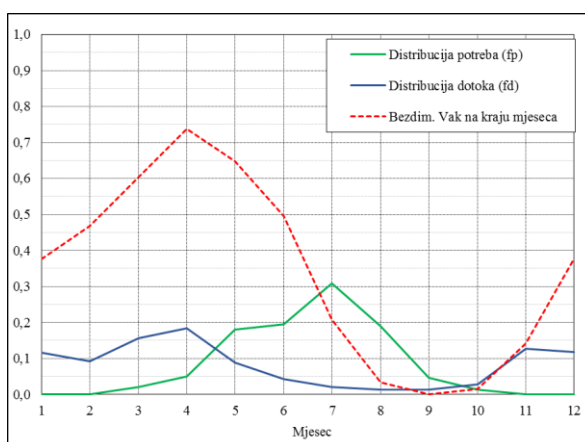
Mjerodavna h.s.	Slivna površina h.s. ⁽¹⁾	Prosječni god. protok	Prosječno spec. otjecanje	Akumulacija	Slivna površina u profilu ^{(1),(3)}	Prosječni god. dotok u akum.	Otjecanje (vjer. Prekoračenja 80 %)	Godišnji volumen sušnog otjec.
	A _{h.s.}	Q _{sr.}	q		A _{med.}	Q _{ulaz}	Q _d =(Q ^{80%} /Q _{sr.})*Q _{ulaz}	G _d =Q _d *T
	(km ²)	(m ³ /s)	(l/s/km ²)		(km ²)	(m ³ /s)	(m ³ /s)	(mil. m ³)
Palanka	220,20	4,49	20,40	Prevjės	242,65	4,95	3,63	114,6
Ervenik	364,59	3,25	8,90	Žegar ⁽⁴⁾	165,45	1,70	1,25	39,5
Žegar	431,50	7,95	18,41					
Berberov buk	600,78	18,36	30,56	Zrmanja	192,69	15,16	11,13	350,9

Slika 4 prikazuje godišnje ukupne godišnje količine energetski iskorištene vode kroz turbine RHR Velebit u periodu od 2003. do 2013. godine. Ukupne godišnje količine energetski iskorištene vode kretale su se od 192 mil. m³ u 2011. godini sve do 500 mil. m³ u 2013. godini.



Slika 4. Grafički prikaz dinamike godišnjih količina vode koje prolaze kroz turbine RHE Velebit
Figure 4. Annual dynamic of water inflow through RHE Velebit turbines

Slika 5 prikazuje reprezentativnu distribuciju dotoka za sve profile te distribuciju potreba vode za navodnjavanje po mjesecima. Prema analiziranim podacima najveći dotoci se javljaju u zimskim mjesecima (od studenoga do travnja), u tom periodu je evidentirana i najveća proizvodnja električne energije na RHE Velebit. Najmanji dotoci se javljaju u ljetnim mjesecima (lipanj, srpanj, kolovoz i rujanj), a u tom periodu su ujedno i najveće potrebe za vodom za navodnjavanje. Iz ove slike jasno je vidljivo da nema navodnjavanja bez prethodnog akumuliranja vode, a to znači da se akumulacije moraju puniti u zimskom periodu (studen, prosinac, siječanj sve do travnja). Maksimalni bezdimenzionalni volumen akumulacije, potreban na kraju mjeseca travnja odgovara 75 % ukupnih potreba za navodnjavanjem u sušnoj godini, a to znači da je moguće još tokom svibnja i lipnja dio od 25 % potreba podmiriti direktno iz dotoka.



Slika 5. Reprezentativne raspodjele potreba i dotoka u mjerodavnoj sušnoj godini
Figure 5. Representative distributions of needs and annual inflow for the relevant dry year



Rezultati i rasprava

Bilanciranje potrebnih i raspoloživih količina vode na zahvatu

Ulaz u akumulacijski prostor predstavlja dotok vode u analizirani pregradni profil prema obrađenim hidrološkim podacima na mjerodavnoj postaji. Kod bilanciranja vode na zahvatu, postavljen je prioritet ispuštanja ekološki prihvatljivog protoka i vodoopskrbe. Također, uključeni su i gubici vode na isparavanje i procjeđivanje. Izlaz vode iz akumulacijskog prostora predstavljaju količine vode koje se prethodno koriste za proizvodnju električne energije, a zatim za punjenje akumulacija uz poljoprivredne površine i eventualno direktno podmirenje potreba, ovisno o distribuciji raspoloživih količina vode. Pretpostavljeno je vrijeme punjenja akumulacija u periodu od studenog do travnja, 26 dana u mjesecu i 20 h/dan.

Vrijeme rada hidroelektrane proračunato je prema Formuli 1:

$$t = \frac{(V_{ulaz} - V_{epp+vod} - V_{gubici})}{Q_i \times 3600} \quad (1)$$

gdje je:

V_{ulaz} – volumen dotoka na pregradni profil

$V_{epp+vod}$ – volumen vode koji je potrebno osigurati za Qepp i vodoopskrbu

V_{gubici} – ukupni volumen vode koji se gubi na isparavanje i procjeđivanje

Ukupna proizvodnja električne energije proračunata je prema Formuli 2:

$$W = \eta \times g \times H \times Q_i \times t \quad (2)$$

gdje je:

η – stupanj korisnog djelovanja proizvodnih jedinica

g – ubrzanje zemljine sile teže

H – visinski potencijal koji se koristi za proizvodnju el. energije

Q_i – instalirani protok

t – vrijeme rada hidroelektrane

Pri koti uspora od 40 m n.m. u akumulacijskom jezeru HE Zrmanja na raspolaganju je koristan volumen od 7,60 mil. m³. Ukupni godišnji dotok u sušnoj godini na lokaciji pregradnog profila iznosi 351 mil. m³. Za podmirenje ekološki prihvatljivog protoka i vodoopskrbe osigurano je 110 mil. m³. Koristeći hidropotencijal HE Zrmanja u prosječnoj godini moguće koristiti 342 mil. m³ za proizvodnju 28 GWh električne energije. Za



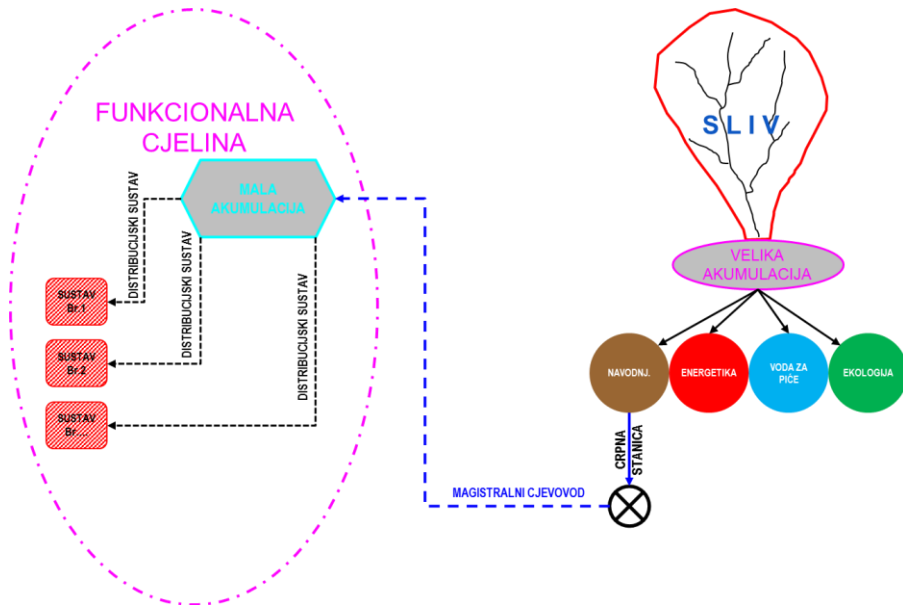
navodnjavanje potrebno je osigurati dodatni akumulacijski prostor uz poljoprivredne površine volumena oko 33 mil. m³. Kako bi se omogućilo punjenje akumulacija uz poljoprivredne površine, nužan je kapacitet zahvata vode za navodnjavanje od 3,5 m³/s i visine dizanja od 333 m. Za dobavu vode za navodnjavanje iz HE Zrmanja potrebno je utrošiti 38 GWh električne energije što premašuje njenu prosječnu godišnju proizvodnju za 10 GWh.

Pri koti uspora od 270 m n.m. u akumulacijskom jezeru HE Ervenik na raspolaganju je korisni volumen od 11 mil. m³. Ukupni godišnji dotok u sušnoj godini na lokaciji pregradnog profila iznosi 115 mil. m³. Za podmirenje ekološki prihvatljivog protoka osigurano je 24 mil. m³. Koristeći hidropotencijal HE Ervenik u prosječnoj godini moguće koristiti 96 mil. m³ za proizvodnju 41 GWh električne energije. Za navodnjavanje potrebno je osigurati dodatni akumulacijski prostor uz poljoprivredne površine volumena oko 32 mil. m³. Kako bi se omogućilo punjenje akumulacija uz poljoprivredne površine, nužan je kapacitet zahvata vode za navodnjavanje od 4,2 m³/s i visine dizanja od 204 m. Budući da je pregradni profil HE Ervenik pozicioniran najuzvodnije te je visinski povoljniji u odnosu na navodnjavane površine, a za što je, iskazano kroz utrošak energije u prosječnoj godini, potrebno oko 25 GWh, a to je 17 GWh manje u odnosu na vlastitu proizvodnju.

Za vode sliva Ličkog platoa se može konstatirati da su većim dijelom već i danas iskorištene u sustavu RHE Velebit, a mogućnost korištenja preostalog vodnog potencijala je ograničena kako u pogledu njena akumuliranja tako i transfera do površina za navodnjavanje. Jedina moguća opcija korištenja voda s Ličkog platoa bi bila zahvaćanje prethodno korištene vode u RHE Velebit, odnosno iz akumulacije Razovac. Zahvat vode iz akumulacije Razovac visinski približno odgovara zahvatu na HE Zrmanja, stoga je potreban približno isti kapacitet zahvata vode za navodnjavanje od 3,6 m³/s i visinom dizanja od 332 m. Za dobavu vode za navodnjavanje iz RHE Velebit potrebno je utrošiti 38 GWh električne energije, i to bez mogućnosti pokrića utrošene energije iz vlastite proizvodnje.

Koncepcijsko rješenje navodnjavanja, procjena investicijskih i operativnih troškova

Prethodno su prikazane analize raspoloživih količina vode za navodnjavanje i to nakon podmirenja prioriteta (ekologija, vodoopskrba i energetika). Za svaku od analiziranih varijanti lokacije zahvata, osmišljeno je jedinstveno koncepcijsko rješenje navodnjavanja, koje se sastoji od glavnog zahvata vode uz pregradni profil hidroelektrane, iz kojeg se zahvaćena voda glavnom crpnom stanicom i magistralnim cjevovodima transportira do malih akumulacija raspoređenih uz funkcionalne cjeline, a zatim unutar pojedine funkcionalne cjeline, prema potrebi krajnjih korisnika, voda za navodnjavanje se distribuira crpnim stanicama i zatvorenim tlačnim cjevovodima (Slika 6).



Slika 6. Shema konceptijskog rješenja zahvata i dovoda vode za navodnjavanje
Figure 6. Conceptual solution of water catchment and water supply for the irrigation

Hidrauličko modeliranje zahvata i dovoda vode za navodnjavanje provedeno je matematičkim modelom EPANET 2 – Lewis A. Rossman, Water Supply and Water Resources Division, National Risk Management Research Laboratory Cincinnati, OH 4268 - verzija 2000. godina. Rezultati hidrauličkog modeliranja su tehničke karakteristike sastavnih elemenata razmatranih varijanti, i to, promjeri magistralnih i distribucijskih cjevovoda te karakteristike crpnih stanica.

Na temelju tehničkih karakteristika sustava, dobivenih hidrauličkim dimenzioniranjem, procijenjeni su investicijski troškovi izgradnje zahvata, crpnih stanica, akumulacija, magistralnih i distribucijskih cjevovoda. Operativni troškovi su proračunati na godišnjoj osnovi, po jedinici zahvaćene vode (m^3), a dijele se na troškove održavanja sustava (fiksne) i pogonske troškove sustava (varijabilne). U varijantama zahvata gdje postoji mogućnost vlastite proizvodnje električne energije (HE Zrmanja i HE Ervenik), pogonski troškovi zahvata su umanjeni za taj iznos. Tablica 2 prikazuje investicijske i operativne troškove prema razmatranim varijantama.



Tablica 2. Pregled investicijskih i operativnih troškova prema predloženim varijantama
Table 2. Overview of investment and operating costs by suggested variants

Opis stavke	Jed. mj.	Varijanta		
		HE Zrmanja	HE Ervenik	RHE Velebit
Brana	kn	377.887.909	660.044.168	0
Zahvat i CS	kn	125.681.976	97.510.897	130.137.137
Magistralni cjevovod	kn	1.361.604.232	1.624.839.187	1.349.838.192
Akumulacije	kn	2.056.805.656	2.019.572.750	2.258.719.688
CS uz akumulacije	kn	111.876.724	111.876.724	111.876.724
Distribucijski sustav	kn	1.067.663.610	1.067.663.610	1.067.663.610
UKUPNO	kn	5.101.520.107	5.581.507.335	4.918.235.350
Vlastita potrošnja El. energije u prosj. g.	GWh	-37,78	-24,97	-37,68
Proizvodnja El. energije u prosj. g.	GWh	27,92	40,92	0
Fiksni operativni trošak	kn/m ³	1,54	1,56	1,47
Varijabilni operativni trošak	kn/m ³	0,54	0,20	1,43
Cijena vode-UKUPNO	kn/m³	2,08	1,76	2,90

Odabir optimalnog rješenja i zaključak

Za odabir optimalne varijante korištena je ekonomska analiza sveukupnih koristi i troškova varijanti u periodu razmatranja od 50 godina. U ekonomskoj analizi, kao troškovi, uključeni troškovi izgradnje i operativni troškovi. Pretpostavljene koristi od uvođenja navodnjavanja, sukladno inkrementalnoj promjeni strukture poljoprivredne proizvodnje, iznose 18.300 kn/ha. Dodatne koristi od prodaje električne energije uključene su samo u varijanti HE Ervenik gdje postoji višak od 17 GWh nakon pokrivanja pogona zahvata iz vlastite proizvodnje.

Promatrajući omjer diskontiranih koristi i troškova, pri stopi od 5 %, najpovoljniji omjer diskontiranih koristi i troškova 1,21 ima varijanta zahvata na HE Zrmanja. Iako, varijanta HE Ervenik osim navodnjavanja ostvaruje dodatne koristi od prodaje viška električne energije, zbog visokih investicijskih troškova, ipak ima niži omjer diskontiranih koristi i troškova 1,19. Varijanta RHE Velebit, zbog najviših operativnih troškova, ima najniži omjer diskontiranih koristi i troškova 1,14.

Nakon svih provedenih analiza kao optimalno i društveno opravdano rješenje nameće se izgradnja sustava za navodnjavanje na 17.561 ha prema varijanti zahvata vode na HE Zrmanja.

Literatura

- Hrvatska elektroprivreda d.d., RHE Velebit, <https://www.hep.hr/proizvodnja/hidroelektrane-1528/pp-he-jug/rhe-velebit/1546>
Elektroprojekt d.d.: Studija višenamjenskog sustava korištenja voda „Ličkog platoa“, Zagreb, 1999.
Elektroprojekt d.d.: Studija višenamjenskog hidrotehničkog sustava na rijeci Zrmanji, Zagreb, 2001.



WATER POTENTIAL FROM HYDRO-TECHNICAL SYSTEMS IN ZRMANJA RIVER BASIN AND LIKA PLATO FOR IRRIGATION PURPOSE IN THE ZADAR COUNTY

UDC: 626.81(497.581.1)

Enes Obarčanin, Željko Tusić, Ana Jelka Graf

Vodoprivredno-projektni biro d. d., Ulica grada Vukovara 271, 10000 Zagreb, Croatia

professional paper

Sažetak

The analysis included 17.561 ha of agricultural land in the Zadar County area, which were divided into 13 functional units. In the dry year, irrigation water requirements of the scope area are 46.5 million m³. Available water sources are basins Lika plato and river Zrmanja basin. According to the priorities all “users” in the basin were taken into account, ecological, water supply, energy and irrigation. Available water for irrigation from river Zrmanja is directed at the two locations of planned multipurpose hydro technical systems HE Ervenik and HE Zrmanja. The profile of the HE Žegar analysis was omitted due to significant water losses on the upstream section. The production capacity in the average year is 41 GWh on the HE Ervenik and 28 GWh on the HE Zrmanja. Since the HE Ervenik profile is located higher upstream and it is at a suitable elevation compared to the irrigated area, expressed as energy consumption in the average year it is needed 25 GWh, which is 17 GWh less compared to its own production capacity. HE Zrmanja profile is located lower according to the irrigated area and it is necessary 38 GWh of energy for the same amount of water, which exceeds its average annual production capacity for 10 GWh. The total investment costs of the first option are 5.6 billion HRK, while operation and maintenance costs are 1.75 HRK/m³ of distributed water for irrigation. While the investment in the second option is lower and it is 5.1 billion HRK, but with higher operation and maintenance costs of 2.08 HRK/m³ of distributed water. Available waters from the Lika plato today are used in the RHE Velebit hydro energy system. Additional water amount is limited both in terms of its accumulation and distribution to the irrigation area. The only solution for using water from the Lika plato basin is pre-used water in the RHE Velebit reservoir Razovac. Elevation of the Razovac reservoir is approximately equal to the HE Zrmanja profile, therefore the average annual energy demand is 38 GWh. The total investment costs of this option are the lowest with the amount of 4.9 billion HRK, but there is no capacity to cover the energy consumption from own production so operation and maintenance costs are 2.91 HRK/m³ which is extremely high. Comparing the total costs of these options through the 50 year period, the HE Zrmanja profile is indicated as an optimal option which provides a multipurpose system with ability to ensure irrigation of a significant part of the agricultural area of the Zadar County.

Keywords: Zadar county, Zrmanja, Lika plato, multipurpose hydro technical system, irrigation

**Prerada vode za piće i obrada
otpadnih voda /
*Drinking Water and Wastewater Treatments***



OLIVE POMACE LEACHATE WASTEWATER TREATMENT BY AERATION AND FLOCCULATION AND SORPTION METHOD

UDC: 665.327.3 : 628.316.12

Marina Trgo*, Marin Ugrina, Tonka Srdoc, Ivana Šetka

Faculty of Chemistry and Technology, University of Split, Ruđera Boškovića 35, 21000 Split, Croatia

original scientific paper

Summary

Olive oil production generates large amounts of solid and liquid wastes, particularly in the Mediterranean countries. Treatment of these wastes is obligatory in EU, but treatment methods are not clearly defined due to the complexity of their composition. The olive pomace leachate is one of the generated wastes and this paper examines its simulated production and treatment. Leaching of olive pomace is a fast process due to the high content of soluble compounds and the obtained acidic leachate has very high Chemical oxygen demand (COD) and Biological Oxygen demand (BOD₅) values. The treatment with aeration and flocculation decreases COD for 58.41% at the optimal flocculant concentration of 10 mmol/L. The addition of active carbon decreases the COD value down to 495 mg/L, which is a value suitable for the discharge into sewage systems. Aeration and sorption onto active carbon can be recommended as methods for the treatment of the olive pomace leachate.

Keywords: olive oil pomace, leaching, COD, BOD₅, leachate treatment

Introduction

Growing olive trees and olive oil production has an important role in the agricultural and food production of the Mediterranean countries. The importance of the role of olive oil in human consumption during the last two decades has significantly increased growing of olive trees. According to the olive Oil Council (<http://www.internationaloliveoil.org>), more than one billion trees are currently included in the production of olive oil in the Mediterranean basin. During the harvesting season 2018/19, 3130 million tons of olive oil was produced. The leading olive oil producers are Spain, Italy, Greece and Portugal (Dermeche et al., 2013). Olive pomace (OP) is a solid by-product obtained from the production of olive oil using the extraction process. It is usually brown coloured with different water contents, depending on the production performance. Croatia produces about 30 000 tons of olives and their processing obtains about 12 000 tons of olive pomace (Zrnčević, 2018; Brlek Savić et al., 2009). There are generally two types of olive pomace; the *first* one with high water content, up to 70%, obtained from two-stage olive separation and the *second* one with water content of 25-45 %, obtained from three-stage olive oil separation (Khoufi et al., 2006). The high content of organic matter, particularly

*mtrgo@ktf-split.hr



polyphenolic compounds, in olive pomace implies its possible utilization in many processes. Low-moisture pomace obtained from the three-stage process is usually dried and used to produce thermal energy by combustion or is composted (Alvarez de la Puente et al., 2010). The average content of the olive pomace obtained from three-stage separations is presented in Table 1.

Table 1. Composition of the olive pomace (Brlek Savić et al., 2009)

Parameter	Content %
water	20-25
proteins	4.5-9
organic fibres	40-55
oil	2-10
ash	2-6

Huge amounts of olive pomace have been disposed in uncontrolled areas causing serious environmental problems (Orešćanin, 2015). The leaching of olive pomace causes generation of wastewater (Mavros et al., 2008), which is very similar to olive mill wastewater containing highly toxic organic compounds, of low pH and high Chemical oxygen demand (COD). These wastewaters are phytotoxic, increase hydrophobicity of soils and decrease water retention (Caputo et al., 2013; Dermeche et al., 2013). The leachate of olive pomace (OPL) percolates through the soil causing underground water pollution. This environmental impact is one of most dangerous due to the reduction of oxygen availability in underground water streams, which leads to anaerobic conditions and permanent degradation of water sources (Dermeche et al., 2013). The study of utilization processes of all by-products of olive oil production such as bioconversion, energy production, recovery of valuable compounds plays an important role in the reduction of waste generated in this progressive food industry (Zrnčević, 2018). Table 2 shows the analysis of olive pomace leachate (OPL) examined by Mavros et al. (2008).

Table 2. Physico-chemical quality of OPL (Mavros et al., 2008)

Parameter	Content %
Chemical oxygen demand, COD, mg O ₂ /L	3524
Total dissolved solids, TDS, mg/L	380
Colour, TCU	2694
pH	7.6
Conductivity, mS/cm	3.4
Total nitrogen, TN, mg/L	32
Total phosphorus, TP, mg/L	2.7



Possible contamination of groundwater due to leaching of nutrients and polyphenolic compounds has not been intensively studied. The purpose of this investigation is to evaluate the rate of leaching and optimal treatment of OPL produced from olive pomace collected in the central Dalmatia region (Croatia) from the three-phase process of olive oil production.

Materials and methods

Leaching of olive pomace

The olive pomace (OP) used in experiment was collected from the olive oil factory in the Split area, Dalmatia region, Croatia in November 2018. After sampling, 2 kg of OP was homogenized and stored in a fridge at 5 °C and all experiments were performed for 3 days. The total water content of 51.2% was determined by drying at 100 °C, and total organic compounds in the amount of 97.95% were determined by heating at 550 °C. The leaching procedure was examined in a cylindrical vessel with the perforated bottom which enables the flow of OPL to the collecting vessel. The leaching solution was distilled water where the continuous flow rate of 1.16-1.19 mL/min was achieved by a peristaltic pump. The leaching solution was passing continuously through the 3 cm fixed bed of OP, producing leachate according to the scheme in Figure 1.

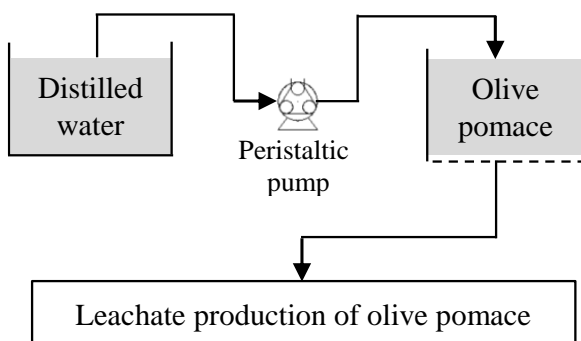


Figure 1. Scheme of the simulation of olive pomace leachate production

Leaching was performed in three time intervals, each lasting 10 hours, during three days, in order to examine the leaching rate during constant exposure to water. Main parameters were determined in three collected leachates: pH, turbidity, chemical oxygen demand (COD), biochemical oxygen demand (BOD₅) and total Kjeldahl nitrogen (TN_K). The obtained results are presented in Table 3.



Table 3. Results of leaching during three time intervals

Parameter	First interval	Second interval	Third interval	Continuously during 16.26 h	Max. allowed*
Leachate volume, mL	1130	1190	1160	3480	-
pH	4.07	5.14	5.72	4.34	6.5-9.5
Turbidity, NTU	188	32	14	73	-
COD, mg O ₂ /L	4736	230	121	2448	700
BOD ₅ , mg O ₂ /L	2560	141	38	725	250
TN _K , mg N/L	22.4	0.0	0.0	11	50

*Maximal allowed values according to Croatian law (Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda, NN 80/13)

Leachate treatment

The leaching experiment was repeated, as previously described, but continuously during 16.26 hours to obtain 3.48 L of the leachate at the flow rate 3.56 mL/min. Parameters determined in this sample are shown in the last column in Table 3 and compared to the maximum allowed values for discharge into sewage systems according to Croatian laws. This leachate was aerated during 3 days and COD and BOD₅ were determined in the suspension and are shown in Table 4. After aeration, the leachate was divided into two parts. In the first part of the leachate, flocculation was performed by the Al₂(SO₄)₃ solution to obtain different concentrations of the flocculant in suspensions of 0.2; 2.0; 10 and 20 mmol/L. The experiment was performed in the JAR test apparatus, by adding the flocculant into 400 mL of the leachate, mixing at 160 rpm for 5 minutes, followed by mixing at 45 rpm for 10 minutes. After flocculation, the solution settled for 30 minutes, was then filtered and pH and COD were determined in the filtrate.

In the second part of the leachate, adsorption onto different masses of granulated active carbon using the batch method was performed. The experiment was performed in six vessels filled with 100 mL of the aerated leachate by adding of mass of granulated active carbon of 1.0; 2.0; 3.0; 5.0 and 7.0 g respectively. Vessels were closed and shaken at room temperature for 24 hours at 120 rpm. After shaking, suspensions were filtered and pH and COD were determined in the filtrate.

Results and discussion

Continuous monitoring of the leaching procedure has shown fast solubility of harmful compounds in the olive pomace with COD reaching the value of 4736 mg/L and acidic wastewater showing a high content of biodegradable matter. After 10 hours, COD rapidly decreased, as well as BOD₅, indicating that the leaching procedure was very fast. Moreover, a high content of organic compounds indicates that the leachate is very dangerous due to its fast spreading in a short period after percolation of the pomace in the open area exposed to rain and



other atmospheric conditions. The measured values are above the maximal allowed concentrations for the discharge into sewage systems and the appropriate treatment is necessary. The small content of the Kjeldahl nitrogen means a low content of ammonia and nitrogen-containing organic compounds. The aeration of the obtained leachate for 3 days did not decrease the turbidity of the suspension, but it decreased COD and BOD₅ for as much as 1% and 30% respectively, but their values are still above permissible level (Table 4).

Table 4. COD and BOD₅ removal efficiency during aeration

Sample	COD, mg O ₂ /L	BOD ₅ , mg O ₂ /L
Raw leachate	2448	725
After aeration	1445	507
Removal efficiency, %	41	30

Flocculation has been recognized as a promising method according to Mavros et al., (2008). Therefore, the leachate sample after aeration was treated by flocculation with different flocculant concentrations in the suspensions. The increase of the flocculant concentration has a favourable effect on COD decrease, where the pH value became lower, as shown in Table 5 (Šetka, 2019).

Table 5. COD and BOD₅ removal efficiency after flocculation

Sample	c(Al ₂ (SO ₄) ₃), mmol/L	pH	COD, mg O ₂ /L	Removal efficiency, %
Leachate after aeration	0	4.34	1445	--
After flocculation	0.2	5.53	1327	8.17
	2.0	4.21	1346	6.85
	10.0	3.82	1018	29.55
	20.0	3.61	1030	28.71

The combined effect of the aeration and flocculation procedure on the efficiency of leachate treatment is shown in Figure 2.

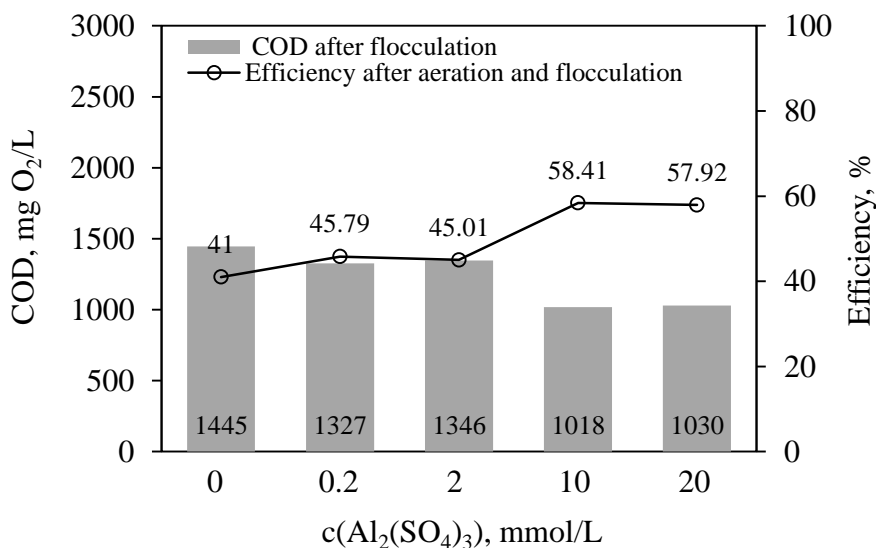


Figure 2. COD removal efficiency after aeration and flocculation

From Figure 2 it is obvious that aeration and flocculant concentration of 10 mmol/L achieve the highest efficiency of the COD removal up to 58.41% but the value of 1018 mg/L is still above the permissible value.

The treatment with active carbon is also recognized as a promising method for COD decrease in olive oil wastewaters particularly due to the sorption of polyphenolic compounds (Mavros et al., 2008). Our experiments have shown the evident decrease of COD with the mass of added active carbon (Table 6), where the highest total efficiency of the aeration and active carbon treatment of 79.78% was obtained with 5 g in 100 mL of aerated leachate (Figure 3). The minimal achieved COD value is 495 mg/L which is suitable for the discharge into sewage waters.

Table 6. COD and BOD₅ removal efficiency after adsorption on active carbon

Sample	m (active carbon), g	COD, mg O ₂ /L	Removal efficiency, %
Leachate after aeration	0	1445	--
After adsorption	1	1129	21.86
	2	851	41.11
	3	812	43.81
	5	495	65.74
	7	525	63.67

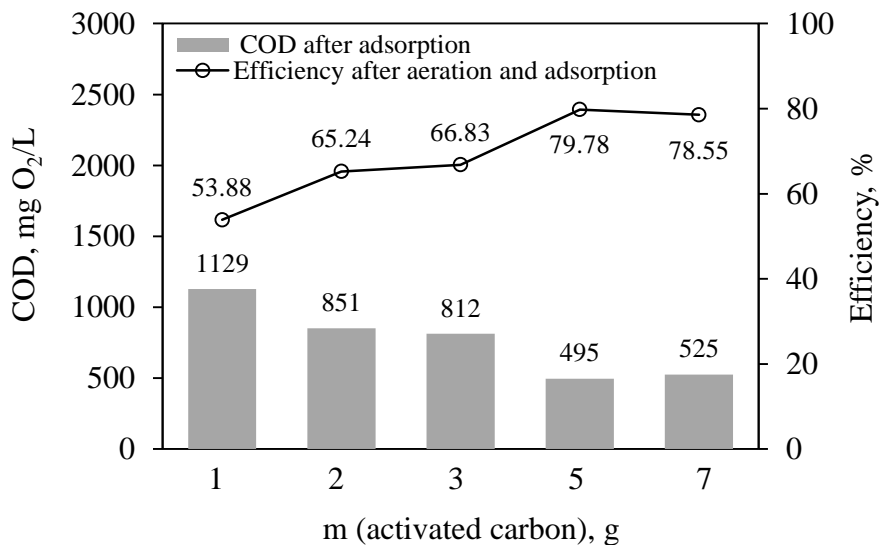


Figure 3. COD removal efficiency after aeration and adsorption

Conclusion

Olive oil production in the Mediterranean countries produces huge amounts of liquid and solid wastes and their treatment and utilization methods should be a challenge for the research in the environmental protection. Olive pomace is a solid by-product of olive oil production. However, improper disposal leads to very fast leaching of pomace in the first 10 hours and forming of leachate which contains environmentally harmful soluble compounds. The obtained leachate has low pH, very high BOD₅ and COD values and contains biodegradable compounds. Two various treatments of the produced leachate have yielded satisfactory results. The first treatment involved aeration and flocculation: the flocculant concentration of 10 mmol/L has achieved the best decrease of COD but did not satisfy the criteria for the discharge into sewage systems. The treatment with active carbon has achieved better results in general, where the addition of 5g of active carbon to 100 mL of aerated leachate yielded the lowest final COD value of 495 mg/L, suitable for the discharge. The comparison of these two methods indicates aeration and sorption on active carbon to be more effective, where the generation of new solid wastes should be avoided by the recovery of the saturated active carbon.



References

- Alvarez de la Puente, J. M., Jauregui Arana, J., Garcia-Ruiz, R. (2010): Composting olive mill pomace: the Andalusian experience, *Biocycle* 6, 31-33.
- Brlek Savić, T., Voća, N., Krička, T., Jurišić, V. (2009): Komina masline kao izvor energije, *Glasnik zaštite bilja* 3, 13-18.
- Caputo M. C., De Girolamo, A. M., Volpe, A. (2013): Soil sediment with olive mill wastes: Impact on groundwater, *J. Environ. Manage.* 131, 216-231.
- Dermeche, S., Nadour, M. Larroche, C., Moulti-Mati, F., Michaud, P. (2013): Olive mill wates: Biochemical Characterization and valorization strategies, *Process Biochem.* 48, 1532-1552.
- Khoufi, S., Aloui, F., Sayadi, S. (2006): Treatment of olive oil mill wastewater by combined process electro-Fenton and anaerobic digestion, *Water Res.* 40, 2007-2016.
- Mavros, M., Xekoukoulotakis, N.P., Mantzavinos, D., Diamadopoulos, E. (2008) Complete treatment of olive pomace leachate by coagulation, activated-carbon adsorption and electrochemical oxidation, *J. Environ. Manage.* 42, 2883-2888.
- Olive Oil Council, <http://www.internationaloliveoil.org/> Accessed June 2nd, 2019.
- Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda, NN 80/13, https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2013_06_80_1681.html
- Šetka, I. (2019): Simulation of production and analysis of the olive pomace leachate, Bachelor thesis, Faculty of Chemistry and Technology, University of Split.
- Zrnčević, S. (2018): Valorizacija otpadnih voda prerade maslina, *Hrvatske vode*, 26, 75-90.



IZVEDIVOST THP PROCESA OBRADJE MULJA NA POSTOJEĆIM I NOVIM UPOV-IMA

UDK: 628.1.034.2 : 628.16.0

Dražen Vouk^{1*}, Domagoj Nakić², Mario Šiljeg², Ivona Petković¹

¹Sveučilište u Zagrebu, Građevinski fakultet, Kačićeva 26, 10000 Zagreb, Hrvatska

²Sveučilište Sjever, Odjel Graditeljstva, Ul. 104. brigade 3, 42000 Varaždin, Hrvatska

stručni rad

Sažetak

THP proces predstavlja oblik prethodne ili naknadne obrade mulja s uređaja za pročišćavanje otpadnih voda (UPOV), u kombinaciji s anaerobnom digestijom te se može uspješno integrirati na novo projektiranim i postojećim UPOV-ima. Primjenom THP procesa postiže se smanjenje ukupnih količina mulja, povećanje proizvodnje bioplina i dobivanja mulja povoljnijih karakteristika za njegovo daljnje zbrinjavanje. Dosadašnja svjetska praksa ukazuje na isplativost primjene THP procesa na UPOV-ima većeg kapaciteta (većim od 150.000 ES). Proces THP-a se na UPOV-ima može primijeniti na dva osnovna načina - ispred anaerobnih digestora (prednost na novo projektiranim UPOV-ima i kod postojećih UPOV-a na kojima se planira povećanje kapaciteta linije mulja), i nakon anaerobnih digestora (prednost kod postojećih UPOV-a kod kojih se ne planira povećanje kapaciteta linije mulja). Ovaj rad daje kratak opis metodologije i rezultata primjene THP procesa na postojećim i novim UPOV-ima. Kroz analizu troškova i koristi, izvedivost THP procesa je detaljnije analizirana na UPOV Osijek i to bilo za njegovu izgradnju na novom UPOV-u Osijek ili kao dodatnu nadogradnju jednom kada se UPOV Osijek pusti u pogon. Provedene analize ukazuju na ekonomsku isplativost uvođenja THP procesa, uz sagledavanje ključnih faktora poput troška uvođenja procesa (izgradnja te pogon i održavanje), energetske iskoristivosti i konačnog zbrinjavanja mulja.

Ključne riječi: pročišćavanje, mulj, THP, UPOV, Osijek

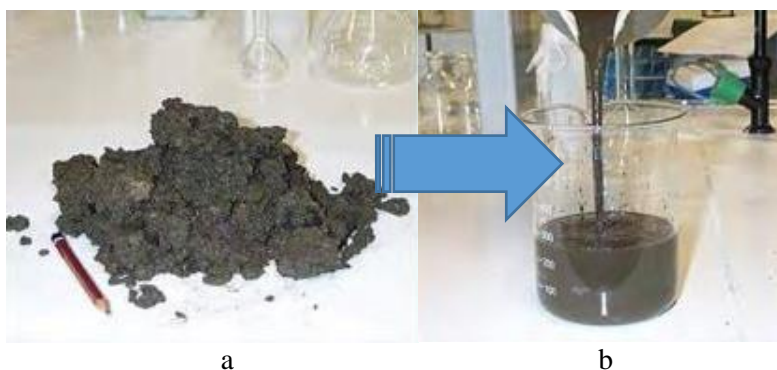
Uvod

Količina mulja koja nastaje kao neizbježan produkt na uređajima za pročišćavanje otpadnih voda (UPOV) konstantno se povećava na svjetskoj i nacionalnoj razini. Zbrinjavanje mulja na ekološki prihvatljiv način te u skladu s kriterijima zakonske regulative, zahtijeva prethodnu obradu mulja na UPOV-u. Primjenom odgovarajuće tehnologije obrade, ostvaruje se veliki broj mogućih kombinacija zbrinjavanja mulja. Jedan od brojnih rješenja obrade je postupak termalne hidrolize (engl. Thermal Hydrolysis Process - THP), koji se u stručnoj literaturi svrstava u napredne postupke stabilizacije mulja (Irish Water, 2016). Prva instalacija THP postrojenja u punom mjerilu izvedena u Hamar-u (Norveška) 1996. godine (Panter and Kleiven, 2005).

*dvouk@grad.hr



THP je dvostupanjski postupak u kojem se mulj prvo zagrijava (150-165 °C) pod visokim tlakom (6-7 bar) iza čega slijedi brza dekompresija. Ovim kombiniranim postupkom mulj postaje sterilan i više biorazgradiv. To znači da će se u postupku anaerobne digestije (koji slijedi nakon *THP*-a) ukloniti veći dio organske tvari i postići veći energetska učinak kroz povećanu proizvodnju bioplina. Pritom se ostvaruju i značajne uštede u volumenu digestora, obzirom da u digestore nakon *THP*-a ulazi mulj s 2-3 puta većom koncentracijom mulja (8-12 % suhe tvari (ST)), a vrijeme zadržavanja mulja u digestorima je oko 15 dana, u odnosu na konvencionalne digestore (bez *THP*-a). S porastom koncentracije mulja u digestorima raste i koncentracija amonijaka koja djeluje inhibirajuće na bakterije koje se u digestorima razvijaju kod konvencionalne linije mulja (bez *THP*-a). Međutim, kod anaerobne digestije kojoj prethodi *THP* proces, razvijaju se druge vrste bakterija na koje povećane koncentracije amonijaka ne djeluju inhibirajuće (*Methanoculleus bourgensis*, *Methanospirillum hungatei*) (Westerholm, 2012; Wett i sur., 2014). Kroz sterilizaciju (zagrijavanje na visokim temperaturama u *THP*-u) uništavaju se patogeni mikroorganizmi te se dobiva mulj visoke mikrobiološke kakvoće, pogodan za daljnju obradu (kompostiranje, sušenje i dr.) i korištenje (odlaganje na poljoprivredne i nepoljoprivredne površine i dr.) (Barber, 2009). Dodatno se *THP* procesom poboljšavaju reološka svojstva mulja (Slika 1), što sve skupa rezultira potrebom za znatno manjim volumenom digestora ili mogućnošću povećanja opterećenja ukoliko bi *UPOV* postao regionalni centar za obradu mulja. *THP* proces obrade mulja pozitivno djeluje i na učinkovitost dehidracije mulja, tako da se nakon postupka dehidracije postiže minimalni udio suhe tvari u iznosu 30-32 %ST, a kod primjene *THP* nakon anaerobnih digestora, odnosno nakon postupka dehidracije postiže se minimalni udio suhe tvari u iznosu 40 %ST (Barber, 2010).



Slika 1. Izgled mulja: a) prije *THP* procesa, b) nakon *THP* procesa (Goss, 2015)
Figure 1. Sewage sludge: a) before *THP* process, b) after *THP* process (Goss, 2015)



Prednosti *THP* procesa se na temelju dosadašnjih iskustava u radu na brojnim *UPOV*-ima diljem Svijeta izražavaju u sljedećem (Barber, 2012):

- smanjenje proizvodnje mulja (suhe tvari u mulju) na kraju obrade za 20-30 %,
- smanjenje količine mokrog mulja za 40-50 % (u ukupnoj težini),
- povećanje proizvodnje bioplina i energije za 20-50 %,
- sterilizacija mulja (dobivanje mulja bez patogenih mikroorganizama),
- dobivanje mulja sa smanjenim intenzitetom neugodnih mirisa.

Pri *THP* procesu drastično se mijenjaju reološke karakteristike mulja (Whitlock i sur., 2009). Mogućnost opterećenja anaerobnih digestora s većim koncentracijama mulja (2-3 puta) uz smanjenje vremena zadržavanja mulja u digestorima, omogućuje značajno smanjenje volumena digestora (i do 65 % manji volumen u odnosu na konvencionalno rješenje bez *THP*-a), čime se postiže značajno smanjenje investicijskih troškova. *THP* proces razara staničnu strukturu mulja te mulj u naknadnom procesu anaerobne digestije postaje više razgradiv, što rezultira povećanom proizvodnjom bioplina i smanjenjem ukupne mase suhe tvari, odnosno smanjenjem ukupne količine mulja (Gurieff i sur., 2011). Dodatna prednost je da stabilizirani mulj ima bolja svojstva dehidracije pri čemu se postižu veći postotni udjeli suhe tvari u mulju (30-32 %ST), u odnosu na konvencionalna rješenja (22-28 %ST). U odnosu na smanjene količine stabiliziranog i dehidriranog mulja, može se računati s nižim troškovima njegove daljnje obrade (kompostiranje, sušenje i dr.) i konačnog zbrinjavanja.

Rezultati provedenih analiza, motivirali su dionike da veći broj *UPOV*-a grade ili nadograđuju s *THP* procesom. Neki među brojnim *UPOV*-ima u Svijetu koji su do danas primijenili *THP* proces istaknuti su u Tablici 1.

Prednosti primjene *THP* procesa dolaze do izražaja na *UPOV*-ima većeg kapaciteta (veći od 150.000ES). Tako na primjer, *UPOV*-i u Hrvatskoj koji mogu biti interesantni za primjenu *THP* procesa su Zagreb, Split, Rijeka i Osijek, osobito u slučaju da preuzmu ulogu regionalnih centara za obradu i zbrinjavanje mulja. Značajno je napomenuti da primjena *THP* procesa nije ograničena činjenicom je li *UPOV* već izgrađen ili nije, odnosno *THP* proces se može primijeniti i na već izgrađenim *UPOV*-ima. Prema tome, *THP* proces se na liniji mulja može primijeniti na dva načina:

- na glavnoj liniji ispred anaerobne digestije (prednost kod novo projektiranih uređaja ili postojećih uređaja kojima se želi povećati kapacitet linije obrade mulja),
- naknadno na liniji mulja iza anaerobne digestije, s povratnim tokom izdvojenog centrata (u postupku naknadne dehidracije) zagrijanog na višoj temperaturi (prednost kod postojećih uređaja, u sklopu njihove nadogradnje i unaprjeđenja linije obrade mulja).



Tablica 1. Lokacija *UPOV*-a s uvedenim *THP* procesom (GF, 2018)
Table 1. *WWTPs* with integrated *THP* process (GF, 2018)

Lokacija	Kapacitet [tST/d]	Lokacija	Kapacitet [tST/d]
Washington, SAD	445	Edinburgh, UK	120
Peking - Gaoantin, Kina	445	Tilburg, Nizozemska	110
Peking - Gaobedian, Kina	390	Vilnius, Litva	100
Manchester, UK	365	Bruxelles-Sjever, Belgija	100
Peking - Huaifang, Kina	340	Aberdeen, UK	80
Dublin, Irska	245	Athens, Grčka	80
Newcastle, UK	170	Oslo, Norveška	42
London - Riverside, UK	170	Ljubljana, Slovenija	40
Tees Valley, UK	155	Ginestous, Francuska	35
London – Crossness, UK	130	Monza, Italija	28
Cardiff, UK	130	Lillehammer, Norveška	27
Santiago, Čile	125	Billund, Danska	15

U ovom radu je prikazana mogućnost i opravdanost uvođenja *THP* procesa obrade mulja i ispred i nakon anaerobnih digestora na *UPOV*-ima. Uz opis samog *THP* procesa, u radu je objašnjena metodologija uvođenja *THP* procesa na *UPOV*-ima. Naknadno je na konkretnom primjeru *UPOV*-a Osijek provedena tehnička i ekonomska analiza uvođenja *THP* procesa na liniji obrade mulja.

Autori ovog rada ne favoriziraju primjenu *THP* procesa na *UPOV*-ima, već isključivo kroz ovaj rad ističu mogućnosti primjene *THP* procesa kao jedne od faza nadogradnje linije obrade mulja na novoizgrađenim *UPOV*-ima većeg kapaciteta.

Materijali i metode

Osnovni cilj uvođenja *THP* procesa je smanjenje ukupnih količina mulja, povećanje stupnja energetskog iskorištavanja mulja i dobivanje mulja povoljnijih karakteristika za njegovo daljnje zbrinjavanje (obradu i konačno odlaganje, odnosno korištenje).

Na Slici 2 je prikazana tehnološka shema predložene nadogradnje linije obrade mulja na novoizgrađenim *UPOV*-ima s *THP* procesom ispred anaerobne digestije.

Anaerobna digestija uz prethodnu primjenu *THP*-a podnosi "nerazvodnjeni" mulj s povećanom koncentracijom suhe tvari u iznosu 8-12 %ST za razliku od konvencionalne linije obrade mulja (bez *THP*-a) kod koje su relevantne koncentracije mulja koji ulazi u anaerobne digestore unutar raspona 4-6 %ST.

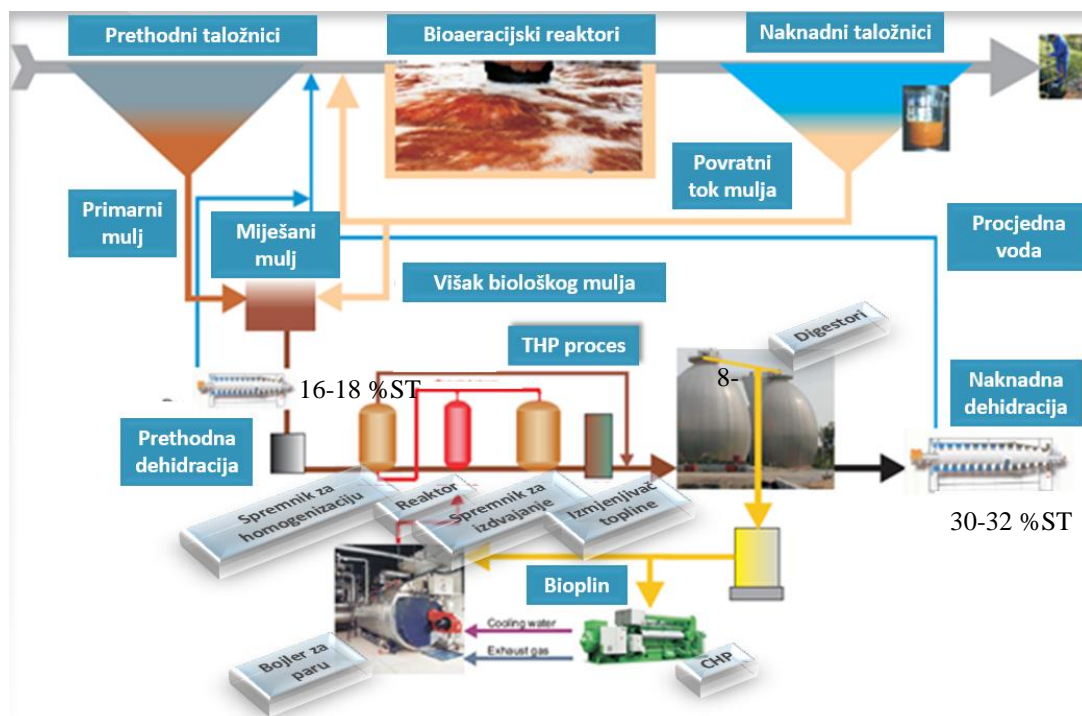
U proces ulazi mulj koji je prethodno dehidriran na oko 16-18 %ST. Prva faza je homogenizacija mulja uz dodatak pare. Mulj se u spremniku za homogenizaciju predzagrijava i pretvara u kašu. Zatim se transportira u reaktor za termalnu hidrolizu, koji radi diskontinuirano (šaržno). U reaktoru za hidrolizu prethodno zgusnuti mulj se dozira, zagrijava direktnim injektiranjem pare na 150-165 °C i tlači s 5-6 bara. U tim uvjetima organska tvar hidrolizom prelazi u otopljene, lako razgradive spojeve. Nakon zadržavanja



mulja u reaktoru, u vremenu 30-40 minuta, tlak se naglo smanjuje te se uz pomoć pare mulj tlači u spremnik za izdvajanje. Nagli pad tlaka izaziva "plinsku eksploziju" koja dezintegrira stanice i vlakna u mulju. Para koja se generira u trenutku plinske eksplozije, recirkulira se u spremnik za homogenizaciju za predgrijavanje mulja, smanjujući tako potrebu za dodatnom parom.

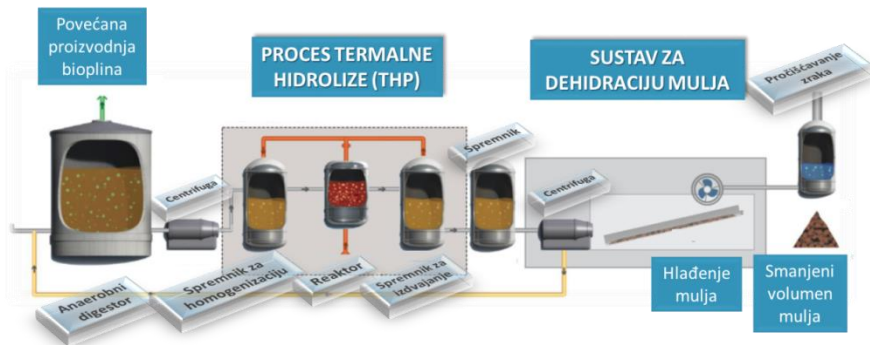
Mulj koji izlazi iz *THP* procesa je sterilna tekućina (Slika 1), znatno poboljšanih karakteristika za naknadnu anaerobnu digestiju i naknadnu dehidraciju mulja. Iako je rad *THP* reaktora šaržni, cijeli proces se odvija kontinuirano zbog egalizacijskog djelovanja spremnika za homogenizaciju i spremnika za izdvajanje.

Nakon *THP*-a, mulj se hladi na izmjenjivačima topline i dodatno se razrjeđuje prije ulaska u anaerobnu digestiju do koncentracije od 8-12 % (najčešće 10-12 %ST). Ograničavajući parametar je koncentracija amonijaka očekivana u procesu digestije. Kao što je u uvodnom dijelu rada istaknuto, uz prisustvo određenih vrsta bakterija, koje se razvijaju u postupku anaerobne digestije, amonijak u koncentracijama do 3000 mg/l ne djeluje inhibirajuće.



Slika 2. Tehnološka shema linije vode i linije mulja s *THP* procesom ispred anaerobne digestije (<https://stanceglobal.com/stanceenviro/cambi-thermal-hydrolysis-3/12>)

Figure 2. Technology scheme for water and sludge lines with integrated *THP* proces upsteam of the anaerobic digestion (<https://stanceglobal.com/stanceenviro/cambi-thermal-hydrolysis-3/12>)



Slika 3. Tehnološka shema linije vode i linije mulja s *THP* procesom iza anaerobne digestije
(<https://stanceglobal.com/stanceenviro/cambi-thermal-hydrolysis-3/12>)

Figure 3. Technology scheme for water and sludge lines with integrated *THP* proces downstream of the anaerobic digestion (<https://stanceglobal.com/stanceenviro/cambi-thermal-hydrolysis-3/12>)

Na Slici 3 je prikazana tehnološka shema predložene nadogradnje postojećih *UPOV*-a s procesom termalne hidrolize iza anaerobne digestije.

Iz postojećih anaerobnih digestora, mulj se mehanički dehidrira (moguće i na postojećim uređajima za dehidraciju – centrifugama ili trakastim filter presama) i tlači u *THP* proces. *THP* procesna jedinica se sastoji od istih elemenata kao i u prethodno opisanom slučaju kod *THP*-a ispred anaerobne digestije (spremnik za homogenizaciju, reaktor, spremnik za izdvajanje), uz odvijanje istog niza procesa.

Mulj koji izlazi iz *THP* procesa je higijenizirana tekućina, znatno poboljšanih karakteristika za dodatnu dehidraciju mulja. Vreli centrat iz uređaja za naknadnu dehidraciju (centrifuge) i trake za hlađenje, pun lako razgradivih organskih spojeva, vraća se povratnim tokom u anaerobne digestore te pridonosi grijanju sadržaja anaerobnih digestora, učinkovitijoj razgradnji organske tvari, povećanoj proizvodnji bioplina, smanjenju mase suhe tvari u mulju i dr.

Dehidrirani mulj je kod oba *THP* procesa, ispred i iza anaerobne digestije, higijeniziran (bez patogenih mikroorganizama) te se može učinkovitije i na povoljniji način zbrinjavati (Higgins i sur., 2011).

Tablica 2. Usporedba tehnoloških parametara za liniju obrade mulja uz primjenu *THP* procesa i kod konvencionalne linije obrade mulja

Table 2. Comparison of technological parameters for sludge treatment line with the application of *THP* process and with conventional sludge treatment line

Parametar	<i>THP</i> proces		Konvencionalno	
pH	7,4	8,4	6,5	7,6
Isparne masne kiseline (VFA) (mg/l)	2000	6000	200	500
VFA / alkalitet		0,3		0,2
Amonijak (mg/l)		3000		800
Koncentracija mulja u anaerobne digestore (%ST)	8	12	4	6
Temperatura u digestorima (°C)	36	42	32	38



U radu je razmatrana implementacija *THP* procesa na *UPOV*-u Osijek, koji je planiran s trećim stupnjem pročišćavanja, s maksimalnim kapacitetom 170.000 *ES*. Osnovna linija vode i linija mulja na *UPOV*-u Osijek odgovaraju prikazu na Slici 2. Tehnološki proces pročišćavanja s trećim stupnjem temelji se na biološkim procesima uklanjanja dušika (nitrifikacija-denitrifikacija) i kombiniranom biološkom i kemijskom uklanjanju fosfora. Istovremeno s odvijanjem potpune nitrifikacije u biološkim reaktorima odvijat će se i uklanjanje organske tvari. Mulj će se generirati u prethodnim (primarni mulj) i naknadnim taložnicima (biološki mulj) te zajednički odvoditi na daljnju obradu na samom *UPOV*-u. Konvencionalna linija obrade mulja na *UPOV* Osijek podrazumijeva zgušnjavanje mulja, anaerobnu digestiju mulja i dehidraciju mulja kao posljednju fazu.

U sklopu ovog istraživanja razmatrana su tri osnovna scenarija/varijante – Varijanta 1: konvencionalna varijanta (bez *THP*-a) i dodatne dvije varijante s primjenom *THP* procesa na *UPOV*-u Osijek (Varijanta 2: *THP* ispred digestora i Varijanta 3: *THP* nakon digestora). Varijanta 1 podrazumijeva obradu cjelokupnog primarnog i biološkog mulja koji se generira na *UPOV* Osijek konvencionalnim postupkom. Varijanta 2 podrazumijeva uvođenje *THP*-a na *UPOV* Osijek nakon zgušnjavanja te nastavno anaerobnu digestiju cjelokupnog mulja koji je prethodno izašao iz *THP* procesa. Varijanta 3 podrazumijeva uvođenje *THP*-a na *UPOV* Osijek nakon anaerobne digestije.

Razmatrana je i dodatna varijanta kod koje *UPOV* Osijek preuzima ulogu regionalnog centra za obradu i zbrinjavanje mulja također uz primjenu *THP*-a (Varijanta 4).

Za svaku varijantu definirani su i izračunati ključni tehnički parametri (vrijeme zadržavanja mulja u digestorima, volume digestora, *VSS* koji se razgrdi u digestoru, ukupnamasa dehidriranog mulja, proizvodnja bioplina, udio plina koji se šalje u kogeneraciju, vrijednost električne energije i dr.) na temelju kojih će se vršiti njihova usporedba.

Za sve razmatrane varijante obrade i zbrinjavanja mulja s *UPOV*-a Osijek, provedene su odgovarajuće ekonomske analize. Cilj analize ekonomske isplativosti je prikazati razliku u troškovima i dobiti, između pojedinih varijanti. Potrebno je istaknuti da je obzirom na karakter ovog rada moguća tek aproksimativna procjena troškova. Jedinične cijene pojedinih stavki kod izgradnje pojedinih tehnoloških procesa obrade mulja, ali i načina konačnog zbrinjavanja mulja mogu značajno odstupati, čak i unutar istih lokaliteta. Realni prikaz troškova izgradnje može se dobiti tek u sklopu vrednovanja ponuda na objavljenom javnom natječaju.

Prema općim načelima procjene ukupnih troškova poslovanja, zasebno su analizirani troškovi izgradnje te troškovi pogona, održavanja, amortizacije, konačnog zbrinjavanja mulja i dr., kroz čitavo projektno razdoblje koje je za potrebe ovog rada definirano u vremenu od 30 godina.

U danim analizama korišteni su osnovni jedinični ekonomski parametri te su s ciljem bolje preglednosti iskazani u Tablici 3.

Kapitalna investicija za sve stavke (izuzev kogeneracijskog postrojenja) uključuje troškove koji su razmatrani prvenstveno kao razlika u odnosu na konvencionalnu liniju obrade mulja bez *THP*-



a: povećanje kapaciteta elektrostrojarska oprema vezana za *THP* proces; građevinski dio za *THP*; prethodna dehidracija mulja; naknadna dehidracija mulja; bojler; ušteda u investiciji termalnog sušenja; ušteda u volumenima digestora. Kapitalna investicija za kogeneracijsko postrojenje računata je i iskazana u punom iznosu za sve scenarije.

Tablica 3. Jedinični ekonomski parametri primijenjeni u ekonomskim analizama varijantnih rješenja
Table 3. Unit values of economic parameters applied in economic analyzes of different scenarios

Parametar	Vrijednost	Jedinica
Vrijednost eura	7,4	kn/€
Udio suhe tvari u dehidriranom mulju	22	%
Udio suhe tvari u dehidriranom mulju nakon <i>THP</i> procesa koji je ispred anaerobne digestije	30	%
Udio suhe tvari u dehidriranom mulju nakon <i>THP</i> procesa koji je nakon anaerobne digestije	40	%
Udio suhe tvari u dehidriranom mulju koji se doprema s ostalih <i>UPOV</i> -a u regiji	16	%
Diskontna stopa	4	%
Projektno razdoblje	30	godina
Amortizacija elektrostrojarske opreme	4,5	%
Amortizacija građevinskog dijela	1,5	%
Održavanje	2,5	%
Jedinični trošak odlaganja mulja	513	kn/t
Jedinični trošak energije na isparavanje vode u mulju	950	kWh/tH ₂ O
Jedinični trošak plina na isparavanje vode u mulju	1118	kWh/tH ₂ O
Jedinična potrošnja električne energije	48,6	kWh/t
1Nm ³ zemnog plina	10,28	kWh
Koeficijent učinkovitosti pretvorbe plina u paru boilerom	0,85	%

Operativni troškovi (pogon, održavanje, amortizacija) uključuju sve relevantne stavke, koje su analizirane kao puni trošak, a ne kao razlika između pojedinih scenarija): električna energija iz kogeneracijskog postrojenja (*CHP*); polimeri; dobit od preuzimanja mulja iz regije; trošak daljnjeg zbrinjavanja mulja; električna energija za digestore; električna energija za *THP* i dehidraciju mulja; električna energija za sušenje mulja; plin za sušenje mulja; pitka voda (para); bojler (kemikalije); dodatna aeracija NH₄ u bioreaktorima; održavanje; amortizacija – elektrostrojarski dio; amortizacija – građevinski dio.

Ekonomska analiza svih varijanti u konačnici je provedena s uračunatim troškom konačnog zbrinjavanja mulja uz izračun neto sadašnje vrijednosti (*NSV*) ukupnih troškova (izgradnja, pogon, održavanje, amortizacija, zbrinjavanje mulja). Pritom je analiza operativnih troškova provedena za više različitih scenarija kojima je ispitana osjetljivosti ukupnih troškova o promjenjivosti pojedinih ulaznih veličina kao što su jedinični trošak konačnog zbrinjavanja mulja (u konkretnom slučaju analizirane su jedinične cijene 50, 60, 70 €/t) i trošak dobiti od preuzimanja mulja iz regije (u konkretnom slučaju analizirane su jedinične cijene 25, 30 i 40 €/t). *NSV* svih varijantnih rješenja računata je uz diskontnu stopu 4 % i za vremenski period od 30 godina.



Rezultati i rasprava

Analiza usporedbe uvođenja *THP*-a proveda je sukladno prethodno opisanoj metodologiji. Usporedni prikaz relevantnih tehničkih parametara razmatanih scenarija prikazan je u Tablici 4.

Uz uvođenje *THP*-a, proizvodnja mulja smanjila bi se za oko 12 % u suhoj tvari te 40-60 % u ukupnoj težini mokrog mulja (ovisno o varijanti primjene *THP*-a – ispred ili iza anaerobne digestije). Minimalni udio suhe tvari koji se očekuje u dehidriranom mulju iznosi 30 % ST (kod *THP*-a ispred anaerobne digestije), odnosno 40 % (kod *THP*-a iza anaerobne digestije). Dobiveni mulj ima poboljšane karakteristike: povoljnija konzistencija, bez patogenih mikroorganizama, smanjeni intenzitet neugodnih mirisa i dr. Samim time bio bi pogodniji za pojedine daljnje postupke obrade (sušenje, kompostiranje, spaljivanje i sl.) te pri odlaganju i/ili korištenju na poljoprivrednim i nepoljoprivrednim površinama.

Zbog učinkovitije razgradnje i većeg sadržaja suhe tvari, proizvodnja bioplina povećala bi se za oko 30 % (kod *THP*-a ispred anaerobne digestije), odnosno 45 % (kod *THP*-a iza anaerobne digestije), a u slučaju regionalnog centra i do 250 %. Samim procesom smanjuje se potrošnja energije na zagrijavanje anaerobnih digestora, obzirom da u njih ulazi već zagrijan mulj, koji je potrebno dodatno i hladiti nakon *THP* procesa, a prije anaerobnih digestora.

Tablica 4. Usporedni prikaz tehničkih parametara bez i sa primjenom *THP* procesa na UPOV-u Osijek kapaciteta 170.000 ES

Table 4. Comparative presentation of technical parameters without and with the application of *THP* process at WWTP Osijek with a capacity of 170.000 ES

Parametar	Jedinica	Bez <i>THP</i> -a	<i>THP</i> ispred anaerobne digestije	<i>THP</i> nakon anaerobne digestije
Vrijeme zadržavanja mulja u digestorima	d	20	15	14,22
Volumen digestora	m ³	4.932	1.669	4.932
VSS koji se razgradi u digestoru	kgST/d	4.334	5.253	5.774
	%	43,7	54,6	60
Ukupna masa dehidriranog mulja	t/godina	13.600	8.341	5.821
Proizvodnja bioplina	Nm ³ /d	3.713	4.887	5.379
Udio plina koji se šalje u kogeneraciju	MWhe/godina	3.261	3.777	4.158
Vrijednost električne energije	€/godina	423.922	491.053	540.538



U Tablicama 5 i 6 prikazana je usporedna ekonomska analiza s uračunatim troškom zbrinjavanja mulja. Analiza operativnih troškova (Tablica 6) provedena je za više različitih scenarija kojima je ispitana osjetljivosti operativnih troškova o promjenjivosti pojedinih ulaznih veličina kao što su jedinični trošak konačnog zbrinjavanja mulja (50, 60, 70 €/t) i trošak dobiti od preuzimanja mulja iz regije (25, 30 i 40 €/t).

U Tablici 6 je dana usporedna ekonomska analiza s prikazom *NSV*. Očekivana ušteda uz primjenu *THP* procesa ispred anaerobne digestije iznosi oko 1.600.000 – 3.500.000 €, izraženo kao *NSV*, za opterećenje muljem koji se generira isključivo na *UPOV*-u Osijek. Primjena *THP*-a nakon anaerobne digestije na *UPOV* Osijek nije ekonomski isplativa i opravdana. U slučaju da *UPOV* Osijek postane regionalni centar za obradu i zbrinjavanje mulja, uštede mogu i značajnije rasti (6.600.000 – 15.000.000 €, izraženo kao *NSV*), što je prvenstveno ovisno o jediničnoj cijeni preuzimanja mulja iz regije i vrijednosti naknade za konačno zbrinjavanje mulja.

Tablica 5. Usporedna ekonomska analiza (kapitalni i operativni troškovi) s i bez *THP* procesa
Table 5. Comparative economic analysis (capital and operating costs) with and without *THP* process

Stavka	Jedinica	Bez <i>THP</i> -a	<i>THP</i> ispred anaerobne digestije	<i>THP</i> nakon anaerobne digestije
Troškovi investicije				
Kogeneracijsko postrojenje (ukupno)	€	235.000	260.000	320.000
Elektrostrojarska oprema vezana za <i>THP</i> proces s parnim bojlerom (razlika)	€		2.100.000	4.100.000
Građevinski dio za <i>THP</i> i ostalo (razlika)	€		220.000	430.000
Prethodna dehidracija mulja (razlika)	€		320.000	265.000
Naknadna dehidracija mulja (razlika)	€	240.000	220.000	200.000
Bojler vruće vode (razlika)	€	150.000		
Uštede u volumenima digestora	€		-1.631.403	
Ukupni troškovi - samo <i>THP</i>, dehidracija i kogeneracija (razlika)	€	625.000	3.120.000	5.315.000
Ukupni troškovi s dodanom uštedom u digestorima	€		1.488.597	
Troškovi pogona i održavanja				
Električna energija iz <i>CHP</i> -a	€/godina	-423.922	-491.053	-540.538
Polimer (ukupno)	€/godina	190.000	210.000	222.000
Trošak daljnjeg zbrinjavanja mulja	€/godina	951.985	583.881	407.499
Električna energija za digestore	€/godina	23.000	8.000	24.000
Električna energija za dehidraciju mulja i <i>THP</i>	€/godina	11.000	28.000	42.000
Pitka voda (para)	€/godina		3.000	2.300
Bojler - kemikalije	€/godina		5.100	3.900
Dodatna aeracija NH_4 u bioeracijskim spremnicima	€/godina	28.500	38.000	50.100
Održavanje	€/godina	30.000	78.000	106.300
Amortizacija za <i>THP</i> - elektrostrojarski dio	€/godina		94.500	184.500
Amortizacija za <i>THP</i> - građevinski dio	€/godina		3.300	6.450
Ukupni troškovi	€/godina	810.563	560.728	508.511
Ušteda	€/godina		-249.835	-302.052



Tablica 6. Usporedna ekonomska analiza (NSV) sa i bez THP procesa
Table 6. Comparative economic analysis (NPVs) with and without THP process

Varijante	NSV (30 godina)
Varijanta 1 - Konvencionalan način bez THP-a (samo Osijek: 170.000 ES)	14.641.289 € ¹
Varijanta 2 - THP ispred digestora (samo Osijek: 170.000 ES)	11.184.731 € ¹
Varijanta 3 - THP iza digestora (samo Osijek: 170.000 ES)	14.108.202 € ¹
Varijanta 4 - THP ispred digestora (Osijek + uža regija: 330.000 ES)	8.017.491 € ²
Varijanta 4 - THP ispred digestora (Osijek + uža regija: 330.000 ES)	5.506.661 € ³
Varijanta 4 - THP ispred digestora (Osijek + uža regija: 330.000 ES)	485.000 € ⁴
Varijanta 1 - Konvencionalan način bez THP-a (samo Osijek: 170.000 ES)	12.289.610 € ⁵
Varijanta 2 - THP ispred digestora (samo Osijek: 170.000 ES)	9.742.374 € ⁵
Varijanta 3 - THP iza digestora (samo Osijek: 170.000 ES)	13.101.561 € ⁵
Varijanta 4 - THP ispred digestora (Osijek + uža regija: 330.000 ES)	5.092.291 € ⁶
Varijanta 4 - THP ispred digestora (Osijek + uža regija: 330.000 ES)	2.581.461 € ⁷
Varijanta 4 - THP ispred digestora (Osijek + uža regija: 330.000 ES)	-2.440.200 € ⁸
Varijanta 1 - Konvencionalan način bez THP-a (samo Osijek: 170.000 ES)	9.937.930 € ⁹
Varijanta 2 - THP ispred digestora (samo Osijek: 170.000 ES)	8.300.017 € ⁹
Varijanta 3 - THP iza digestora (samo Osijek: 170.000 ES)	12.094.919 € ⁹
Varijanta 4 - THP ispred digestora (Osijek + uža regija: 330.000 ES)	2.167.091 € ¹⁰
Varijanta 4 - THP ispred digestora (Osijek + uža regija: 330.000 ES)	-343.739 € ¹¹
Varijanta 4 - THP ispred digestora (Osijek + uža regija: 330.000 ES)	-5.365.400 € ¹²

Napomena: ¹ ... 70 €/t naknada za zbrinjavanje mulja; ² ... 70 €/t naknada za zbrinjavanje mulja i 25 €/t naknada za preuzimanje mulja iz regije; ³ ... 70 €/t naknada za zbrinjavanje mulja i 40 €/t naknada za preuzimanje mulja iz regije; ⁴ ... 70 €/t naknada za zbrinjavanje mulja i 30 €/t naknada za preuzimanje mulja iz regije; ⁵ ... 60 €/t; ⁶ ... 60 €/t naknada za zbrinjavanje mulja i 25 €/t naknada za preuzimanje mulja iz regije; ⁷ ... 60 €/t naknada za zbrinjavanje mulja i 30 €/t naknada za preuzimanje mulja iz regije; ⁸ ... 60 €/t naknada za zbrinjavanje mulja i 40 €/t naknada za preuzimanje mulja iz regije; ⁹ ... 50 €/t naknada za zbrinjavanje mulja; ¹⁰ ... 50 €/t naknada za zbrinjavanje mulja i 25 €/t naknada za preuzimanje mulja iz regije; ¹¹ ... 50 €/t naknada za zbrinjavanje mulja i 30 €/t naknada za preuzimanje mulja iz regije; ¹² ... 50 €/t naknada za zbrinjavanje mulja i 40 €/t naknada za preuzimanje mulja iz regije.

Zaključak

Primjenom THP postupka na UPOV Osijek, s trećim stupnjem pročišćavanja, može se očekivati postizanje poboljšanja i povećanja ekonomske učinkovitosti UPOV-a.

Uz primjenu THP procesa, na liniji obrade mulja ispred anaerobnih digestora, proizvodnja mulja smanjila bi se za oko 12 % u suhoj tvari te 40-60 % u ukupnoj težini mokrog mulja, uz mogućnost značajnijeg smanjenja volumena anaerobnih. Također, dobiveni mulj imao bi bolje karakteristike kao što su povoljnija konzistencija, higijenziran bez patogenih mikroorganizama, smanjeni intenzitet neugodnih mirisa i dr. Zbog učinkovitije razgradnje organske tvari i postizanjem većeg udjela suhe tvari, povećala bi se i proizvodnja plina za oko 30-45 %. Nastavno, dobiveni mulj bio bi pogodniji za pojedine daljnje postupke obrade (kompostiranje, sušenje i dr.) te pri korištenju na poljoprivrednim i nepoljoprivrednim površinama.

Na račun proizvodnje električne energije, evidentne su uštede kod svih varijanti s primjenom THP-a. Premda je veća proizvodnja energije prisutna uz primjenu THP



procesa, na povećanje NSV te varijante, utječe i veličina investicije, osobito kod varijante gdje UPOV Osijek postaje regionalni centar za obradu i zbrinjavanje mulja.

Primjena THP-a nakon anaerobne digestije na UPOV Osijek nije ekonomski isplativa i opravdana.

U daljnjim istraživanjima na ovu tematiku, preporuča se analizirati energetske bilance za različite kombinacije rješenja s THP procesom i bez njega, ali uz dodatne oblike termičke obrade mulja (sušenje, spaljivanje, piroliza, uplinjavanje i dr.).

Literatura

- Barber, W.P.F. (2009), *The Impact of Advanced and Standard Digestion on Incineration of Sewage Sludge*, 14th European Biosolids and Organic Resources Conference and Exhibition.
- Barber, W.P.F. (2010), *The influence on digestion and advanced digestion on the environmental impacts of incinerating sewage sludge: UK case study*, United Utilities.
- Barber, W.P.F. (2012), *Thermal Hydrolysis: The Missing Ingredient for Better Biosolids*, Sludge Management.
- GF (2018), *Studijska analiza prihvatljivih postupaka zbrinjavanja mulja iz Centralnog uređaja za pročišćavanje otpadnih voda Grada Zagreba*, Sveučilište u Zagrebu, Građevinski fakultet.
- Goss, T. (2015), *Lessons Learned from Recent Thermal Hydrolysis Plants Start up and Commissioning*, WEAT-NTS Seminar, AECOM.
- Gurieff, N., Bruus, J., Hoejsgaard, S., Boyd, J., Kline, M. (2011.), *Maximizing Energy Efficiency and Biogas Production; EXELYS-Continuous Thermal Hydrolysis*, Proceedings from the 84th annual WETEC Conference.
- Higgins, M., Murthy, S., Schafer, P., Cooper, A., Kasirga, E., Maschisko, J., Fountain, P., Kelleher, K. (2011), *Deatering Characteristics of Cambi Thermal Hydrolysis Biosolids: Centriges vs BFPs*. Proceedings from the 84th annual WETEC Conference.
- Irish Water (2016), *National Wastewater Sludge Management Plan*.
- Panther, K., and Kleiven, H. (2005), *Ten years experience of full scale thermal hydrolysis projects*, 10th European Biosolids & Biowastes Conference, Wakefield, UK.
- Westerholm, M. (2012), *Biogas Production through the Syntrophic Acetate-Oxidising Pathway: Characterisation and Detection of Syntrophic Acetate-Oxidising Bacteria*, Doctoral thesis, Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala.
- Wett, B., Takacs, D., Bastson, D., Wilson, C., Murthy, S. (2014.), *Anaerobic model for high-solids or high temperature digestion-additional pathway of acetate oxidation*, Water Science and Technology, 69.8, doi: 10.2166/wst.2014.047.
- Whitlock, D., Sandino, J., Novak, J., Johnson, B., Filmore, L. (2009), *Underlying Mechanistic Principles and Proposed Modeling Approach for Waste Activated Sludge Reduction Technologies*. Proceedings from the 23th annual WEF Residuals and Biosolids Conference.



FEASIBILITY OF *THP* PROCESS ON EXISTING AND NEW *WWTPS*

UDC: 628.1.034.2 : 628.16.0

Dražen Vouk¹, Domagoj Nakić², Mario Šiljeg², Ivona Petković¹

¹University of Zagreb, Faculty of Civil Engineering, Kaciceva 26, 10000 Zagreb, Croatia

²University North, Department of Civil Engineering, Ul. 104. brigade 3, 42000 Varazdin, Croatia
professional paper

Summary

THP process is a pre- or post-treatment of sewage sludge combined with anaerobic digestion at *WWTPs*, so it can be easily applied on existing or new *WWTPs*. By applying *THP* process, reduction in total amount of sludge, increase in biogas production, and sludge with more favorable characteristics for its further disposal are achieved. The current worldwide practice indicate the feasibility of applying *THP* process at *WWTPs* of larger capacity (above 150,000 PE). *THP* process on *WWTPs* might be implemented in two basic ways - the first is to apply it in front of the digesters which are going to be built (advantage of newly designed *WWTPs*), and the second one is to apply it after existing anaerobic digesters (advantage of existing *WWTPs* where increase in anaerobic digesters capacity hasn't been planned). This paper gives a brief description of methodology and results of *THP* application on existing and new *WWTPs*. Additionally, through cost-benefit analysis the feasibility of *THP* process at *WWTP* Osijek is thoroughly investigated for both cases, either for its implementation at new *WWTP* or as upgrading once when *WWTP* will be put in operation. The conducted analyses indicate that application of *THP* process is feasible on *WWTP* Osijek.

Keywords: treatment, sludge, *THP*, *WWTP*, Osijek

Upravljanje vodnim resursima /
Water resources management



POSSIBILITIES AND ADVANTAGES OF GEOTHERMAL WATER EXPLOITATION

UDC: 502.171:662.997

Andreja Hajdinger^{1*}, Lidija Tadić²

¹Regional development coordinator of Požega-Slavonia County, Županijska 7, 34000 Požega, Croatia

²Faculty of Civil Engineering and Architecture Osijek, Vladimir Prelog 3, 31000 Osijek, Croatia

review paper

Summary

Geothermal water represents two thirds of the total estimated renewable energy sources in the world, and its usage is known from ancient history, especially from old Romans. According to the geothermal potential, the Republic of Croatia can be divided into two different parts that are split by the southern part of the River Sava depression: Pannonian and Dinaric part. With the help of the positive thermal anomaly, average temperature gradient and thermal flow density are noticeably higher in the Pannonian part than the European average, therefore most geothermal water springs are located in this area, with the possibility of discovering new springs. Temperature gradient and thermal flow density in the Dinaric part are lower than the world average. Despite the positive preconditions, the geothermal water was not used in accordance with its potential. It was mostly used for recreation and therapy, and a little less for fish farming, sanitary water and for water and space heating. Development of oil industry and examination of some geothermal boreholes created technological precondition for the geothermal water exploitation, for heating and production of fruit and vegetables in greenhouses. The first Croatian geothermal power plant has been finished, and consequently the usage trend turned in a positive direction.

Keywords: geothermal water, renewable energy sources, possibility of exploitation

Introduction

Geothermal energy presents a part of the energy from the Earth's depth that reaches the Earth's surface in the form of hot or warm geothermal fluid (water or vapour) and is convenient for the exploitation in its original form or for the conversion in other forms. Geothermal water represents all water whose temperature throughout the year is higher than the mean air temperature in the spring located area.

The use of geothermal water is known from ancient history, especially from old Romans, which is evidenced by archeological remains of the term in areas with geothermal water springs. Over the past few decades the usage of geothermal water has been quite disregarded, but lately its usage trend turned in a positive direction. The usage of geothermal water primarily depends on natural conditions, heat flow and temperature gradient (Figure 1).

*andreja.mendjel@pozega.hr



Geothermal water temperature varies for different springs, and can be formed into the following groups: subthermal water (13-20 °C), hypothermal water (20-34 °C), homothermal water (34-38 °C) and hyperthermal water (> 38 °C) (Kovačić and Jelić, 1999).

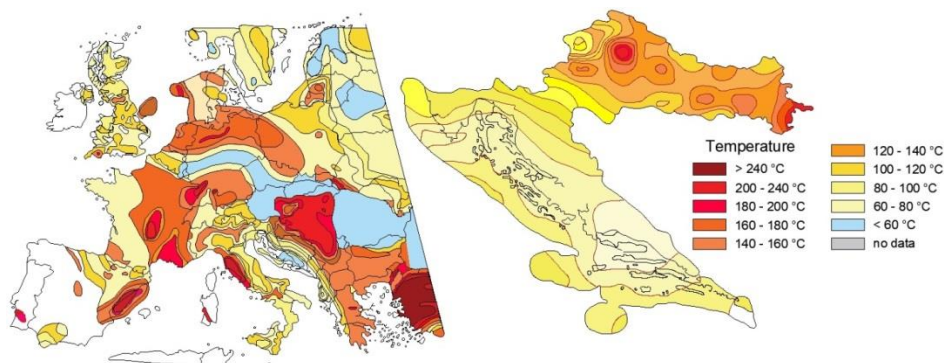


Figure 1. Geothermal potential in the Europe and Republic of Croatia

Chemical composition of geothermal water is various – some geothermal waters are poorly mineralized, and some can be classified as a mineral water.

Materials and methods

Geothermal water can be used in several ways and the most significant is possibility the electricity production from high temperature geothermal sources (> 150 °C). The work of geothermal power plant is based on transforming the thermal energy of the geothermal medium/fluid into the kinetic energy and then into the electric energy.

Geothermal power plants work on three basic principles: dry steam, flash steam and binary cycle. In the dry steam plant (high temperature sources) the geothermal resource is directly used – hot vapour, for the direct start of the turbine generator, which is the most optimal and the simplest principle. The principle of vapour separation - flash process (high temperature sources) is used in the most modern geothermal power plants. It uses water from the reservoir under high pressure and at temperature above 182 °C. Water that has not turned into vapour returns to the reservoir for the reuse. The binary principle (high temperature and medium temperature sources) is mostly used in the planned geothermal power plants. Hot water is used to heat a liquid that has noticeably lower boiling temperature than water that evaporates at the hot water temperature, and starts the turbine generator. An additional advantage of binary power plants is the complete closure of the system since the used water returns to the reservoir. Heat loss is minimal, almost without water loss and without harmful emissions in the air (Energy institute Hrvoje Požar, (EIHP), 2010).

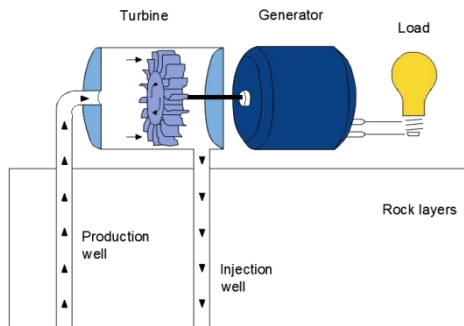


Figure 2. Dry steam power plant

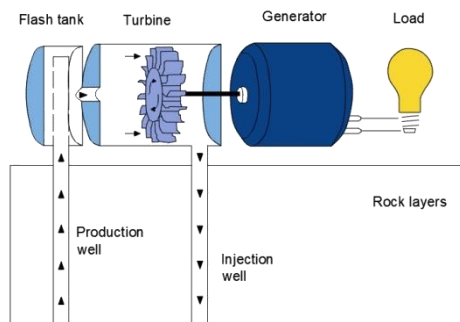


Figure 3. Flash steam power plant

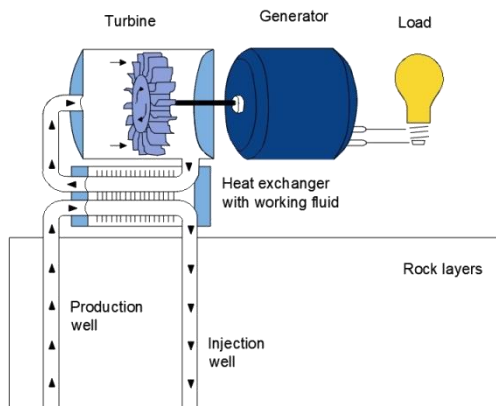


Figure 4. Binary cycle power plant



Projects of the geothermal power plant construction are loaded with ecological risk and very high initial investments. One part of the investment must also relate to the system of injecting produced and used geothermal water back into the support – driven boreholes, pumps and pipelines. Only with such a closed circuit of water flow can the geothermal project be called a renewable and environmentally friendly energy source.

Today geothermal water and its heat are mostly used directly, without conversion to another form of energy: for recreation and therapeutic purposes (balneology), for heating and cooling, as sanitary water (direct injection into the pipeline system), in agriculture (greenhouse heating possibility), in aquaculture (fish pond heating possibility), in industry (for paper, fruit, vegetables, fish, wood and wool drying, water distillation, milk pasteurization), and for the snow dissolving.

Geothermal water can be used directly, indirectly and cascade. Direct use of geothermal includes using the boiler through which the water flows, and it is used for heating with radiators or underfloor heating. Indirect use of geothermal water includes the heat exchanger, the boiler and is also used for heating with radiators or underfloor heating.

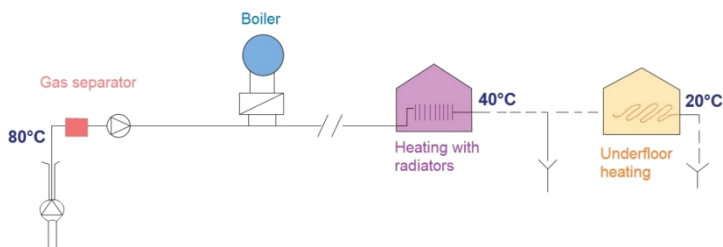


Figure 5. Direct use of geothermal water

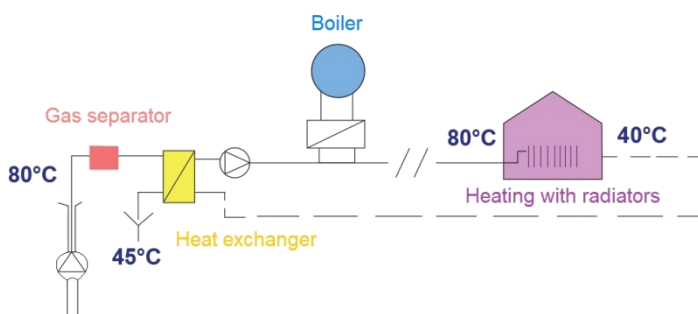


Figure 6. Indirect use of geothermal water



The most efficient way of geothermal water use is the cascade use, which provides using as much energy as possible, simultaneously for different users.

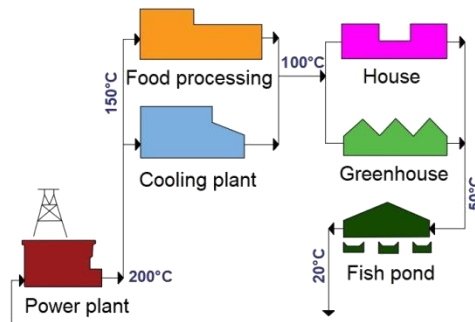


Figure 7. Cascade use of geothermal water

There are four factors which are important for making decisions about the use of geothermal water: availability of geothermal sources, geothermal fluid and borehole characteristics, tradition of local economy and potential market.

The use of geothermal water is worldwide represented, with 47.6% in Asia, 42.3% in North America, 10% in Europe and 0.10% in South America. Iceland is the leading country in the use of geothermal water, followed by the United States, the Philippines, Mexico and Japan. As far as the European union members are concerned, Sweden, France and Italy lead in the use of geothermal water (Krstinić Nižić, 2010).

Over the last few years the importance of geothermal water has also been recognized in countries in central Europe. There are over 1200 geothermal springs/boreholes in Hungary, but only 5% with the temperature above 90 °C. Geothermal water is mostly used for balneological and therapeutic purposes. Hungary is the leader in the usage of geothermal water for the agricultural produce, with more than 200 ha of greenhouses and about 1000 ha of temporary covered plastic tunnels. Over 72% of heat of the total demand for heat in horticulture comes from the geothermal fluids. The first geothermal power plant in central Europe has also been opened in Hungary (Toth, 2016). In Slovenia, the government subsidizes the direct use of geothermal water through various projects. They include several leading agencies that announce tenders for regional ecological development and support the initiative for private capital. Geothermal water is directly located at 27 sites, and the most important use is in balneology, but there are also small heating systems (Kralj and Rajver, 2000). Geothermal water research in Austria is quite proactive, and it is mainly focused on the exploitation of thermal water. Two small binary plants were installed, and they are used for the production of electric energy, central heating of settlements and for heating in the spa facility (heating of the hotel and pool area) (EIHP, 2010) (Alcúe Net, 2014).



One of the best examples in Europe is Turkey. Turkey has relatively recently started with the development of the electricity production from geothermal sources, and in recent years its development was faster than it was expected. First geothermal researches started in 1962, and by 2014, 578 boreholes were drilled, with the total depth of 332 000 m, and 227 geothermal fields were discovered. In the period from 2008 to 2014, 55 geothermal fields were discovered. Geothermal water was mostly used directly for the heating of residential buildings, for greenhouses heating and for balneological purposes. One private company has invested its own funds, and from 2006 to now 5 geothermal power plants have been built, with total installed power of 70 MW. In the period from 2012 to 2015 they have recorded the increase of 321.70%. Quick and successful development of energy production by using geothermal resources in Turkey shows that it is possible to create a model that is conducive to transition on a low carbon economy and to increase energy independence by creating a stimulating legal and fiscal environment for the private investors (Domitrović, 2017).

Results and discussion

Positive regional anomaly has created favorable natural conditions for the geothermal water usage. According to the geothermal potential, the Republic of Croatia can be divided by the southern part of the River Sava depression into two different parts: Pannonian and Dinaric part (Figure 8). In the Pannonian part, the temperature gradient ranges from 0.03 to 0.07 °C/m, which is above the world average, set at about 0.03 °C/m. The thermal flow density ranges from 60 to 100 mWm², and it is also noticeably higher than the world average, which is about 60 mWm². Therefore, most geothermal water springs are located in this area, with the possibility of discovering new springs. In the Dinaric part, the temperature gradient ranges from 0.01 to 0.02 °C/m, and the thermal flow density ranges from 20 to 55 mWm², which is lower than the world average (Jelić et al., 1995). The geothermal potential of Pannonian part is marked with 30 natural springs of thermal water, mostly in the western part of Croatia, and many of them have been known since the Roman times.

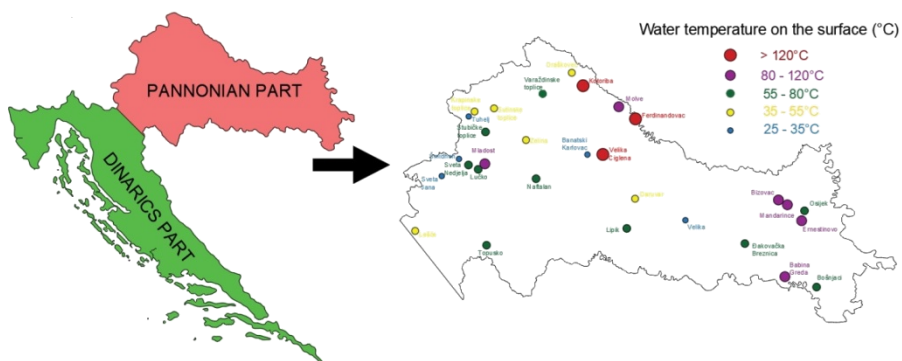


Figure 8. Geothermal resources in the Republic of Croatia



Geothermal supports in Croatia can be divided into two categories: one with the temperature above 100 °C and one with the temperature under 100 °C.

Waters with high water temperatures were found in the course of oil and gas research taken in the Pannonian part in the second part of the 20th century. Despite the positive preconditions, the geothermal water was not used in accordance with its potential. It was mostly used for recreation and therapy, and a little less for fish farming, sanitary water and for water and space heating. In the last few years the interest of geothermal water usage has increased: licensed geothermal fields are located in Zagreb, Bizovac, Ivanić, Kutnjak-Lunjkovec, Velika Ciglena, and licenced geothermal exploitation blocks are located in Bošnjaci, Babina Greda, Ferdinandovac, Legrad, Mali Bukovec, Kotorina, Podravska Slatina, Prelog, Draškovec and Sveta Nedjelja (Kolbah and Škrlec, 2017).

The geothermal field in Zagreb uses two technological systems: one that uses geothermal water for heating of swimming pools and associated facilities at the sports-recreational centre Mladost, and the other one that uses geothermal water for individual space heating. Reservoir of thermal mineral water Bizovac was found in 1967 during oil and gas exploration in the Drava depression. Water has very favourable properties for spa therapy, which was the foundation for the development of the Bizovac Spa. Except for therapeutic application, water is also used as an energy source in space heating with recovery of the separated gas. In the geothermal field in Ivanić, water is characterized as oily water with total mineralization, so here Special hospital for skin and rheumatic diseases was built. At the geothermal field Kutnjak-Lunjkovec expected production will include electric power generation and direct heat utilisation in drying of agricultural products, individual space and district heating, bathing and other purposes. As there is no natural water inflow to the reservoir, used (cool) geothermal water must be injected back into the reservoir. Geothermal water has balneological properties suitable for health prevention and post-traumatic rehabilitation (Energy institute Hrvoje Požar, (EIHP), 2017).

The commissioning of the first Croatian geothermal power plant was completed in December 2018 in Velika Ciglena near Bjelovar. It is the largest power plant of this type in the European Union. This geothermal power plant has total gross power of 16.5 MW, and for now supplies 10 MW, which fits to the average consumption of 29000 Croatian households. Construction works started in 2015, and the total investment amounts to about 325 million HRK, out of which about 220 million HRK is invested in services and equipment. In the second phase of this project construction of a heating plant and 8 ha of greenhouses is foreseen, which should use the two remaining wells (Energy institute Hrvoje Požar, (EIHP), 2017).

In the place Bošnjaci, near Županja, geothermal water is used for heating greenhouses that produce tomatoes.

Zagreb area is also plentiful with geothermal energy resources, but they are used only for swimming pools heating (Mladost), for working and warehouse rooms heating (Blato) and for business zone heating (Lučko). Geothermal water production amounts for only 10% of its



potential capacity. It is planned to implement geothermal water for agricultural and recreational/spa, and for the balneological purposes (health tourism) (Jurilj und Cazin, 2018). The main reason of poor geothermal potential exploitation is large investment and quite low profitability of the projects. On the other hand, legislation does not help in the usage of geothermal sources, as there is often a legal disagreement between law and bylaw regulations and acts, and it takes a long time to issue the individual permits. Projects of geothermal water use should be supported by the government, should be exempted from taxes, with a possibility of cofinancing to facilitate private investors.

Conclusion

There are many positive aspects of geothermal water exploitation. Geothermal water is a renewable energy source, it has low heating price (up to 80% cheaper than fossil fuels), it has greater efficiency of heating (48% more efficient than gas stoves, and more than 75% efficient than oil stoves), it is an environmentally friendly form of heating. Maintenance of the geothermal system is not expensive, geothermal water can, by heating or cooling, be brought to the wanted temperature. It is reliable – it does not depend on meteorological influences. It uses minimal space and has low production costs. Geothermal water supplies are practically inexhaustible, which can reduce dependence of imported energy and geopolitics.

The use of geothermal water is extremely helpful for achieving a goals of circular economy and reduction greenhouse gases production. The location of geothermal sites is often suitable for this type of production. Heat installations are relatively simple and equipment for automation process can easily be added. For this type of production the use of geothermal water is economically viable.

Geothermal water exploitation has also negative aspects: very high costs of the starting production, the uncompetitive price of electricity produced in geothermal power plants, the water can be corrosive and accompanied by dangerous gases, outbreaks of vapour and hot water can be noisy, it is related to a single location, the number of high temperature resources that are suitable for the production of electricity are limited.

The Republic of Croatia has positive predispositions for the geothermal water use, but they have been insufficiently exploited. The new law of hydrocarbon exploitation for the first time unifies all geothermal resources, and the first step in removing administrative barriers has been made. There are more and more local self-governments in Croatia that are interested in the geothermal water use, and these projects could be cofinanced from the EU projects. Croatia should develop innovative financial models for geothermal district heating, including a risk insurance scheme and intensive use of structural funds. Furthermore, technicians and decision makers from regional and local authorities should be trained in order to provide the technical background necessary to approve and support projects. The district heating system should be modernized, the role of district heating companies should be improved and access to international geothermal expertise, markets



and services should be enabled. Croatia has great potential in geothermal water use, and we hope that in a few years, this potential will be used to a sufficient extent.

References

- Alcúe Net (2014): Geothermal energy in Austria – Geothermal Energy Workshop, Salta.
- Domitrović, D. (2017): Turkish experience in using geothermal sources for electricity generation, *Petroleum&Gas* (149/2017), Zagreb (75-81).
- Energy Institute Hrvoje Požar (2010): Energy efficiency and renewables – supporting policies in local level for energy – geothermal energy, Čakovec.
- Energy Institute Hrvoje Požar (2017): Geothermal Energy Utilisation Potential in Croatia – Field and Study Visits' Report, Zagreb.
- Jelić, K., Kevrić I., Krsić O. (1995): Temperature and thermal flow in Croatian soil. In Proceedings of Croatian Geological Congress, Opatija, pp. 245-249.
- Jurilj, Ž., Cazin, V. (2018): Zagreb geothermal water exploitation field and possibilities of geothermal water use, *Petroleum & Gas* (156/2018), Zagreb (62-76).
- Kolbah, S., Škrlec, M. (2017): Quantification of indicated geothermal power potential of Croatia, *Petroleum&Gas* (149/2017), Zagreb, (66-74).
- Kovačić, M., Jelić, K. (1999): Possibilities of Geothermal Water Exploitation in the Republic of Croatia. In Proceedings of 2nd Croatian conference of waters, Croatian waters – from the Adriatic to the Danube, Dubrovnik, pp. 883-886.
- Kralj P., Rajver D. (2000): State-of-the-art of geothermal energy use in Slovenia (Country update). In Proceedings of World Geothermal Congress 2000, Kyushu – Tohoku, Japan, May 28 – June 10, 2000.
- Krstinić Nižić, M. (2010): The economic effects of renewable energy in a tourist destination, PhD thesis, Opatija, (40-42).
- Toth, A. (2016): Geothermal energy in Hungary, University of Miskolc, Miskolc-Egyetemvaros, Hungary.
- Van Nguyen, M., Arason, S., Gissurason, M, Pallson, P.G. (2015): Uses of geothermal energy in food and agriculture – Opportunities for developing countries, Rome, FAO.



O HIDROLOGIJI KROZ ISTRAŽIVANJA VODOSTAJA DONJE DRAVE

UDK: 556.535(282.24 Drava)

Siniša Maričić*

*Građevinski i arhitektonski fakultet Osijek, ulica Vladimira Preloga 3, 31000 Osijek, Hrvatska
stručni rad*

Sažetak

U radu se predstavlja nekoliko primjera vezanih uz istraživanja vodostaja koja ukazuju na važne elemente hidroloških opažanja i značajne osobine donje Drave. Nešto nizvodnije od Osijeka Drava se ulijeva u Dunav. Kontinuirana praćenja vodostaja na području sutoka ovih rijeka relativno su duga, datiraju s kraja pretprošlog stoljeća. Za primjer, prikazan je osvrt na hidrološku stanicu D. Miholjac, koja je uspostavljena 1890. godine, ali nisu joj svi izvorni podatci vodostaja istovrsni. Ukazuje se na potrebu dobre pripreme (usklađivanja) podataka za povećanje pouzdanosti narednih analiza. Zbog malih padova korita u ovom području, najnižvodnije hidrološke postaje Drave (Belišće i Osijek) su pod usporom voda Dunava. Ilustrirano je to krivuljama promjene vodostaja tijekom nekoliko godina. S obzirom na maksimalnu oscilaciju Dunava od preko 8,5 m, uspor ponekad doseže i do D. Miholja. Promjene vodostaja pokazuju periodičko ponavljanje. Na primjerima iz blizine Osijeka predstavljeni su prosječni godišnji režim vodostaja i neka odstupanja od njega te periodične promjene godišnjeg režima vodostaja u par varijanti. Kroz, dijelom prikazano, praćenje i izučavanje vodostaja upoznat je karakter donje Drave i njezin međuodnos s Dunavom. Analize ukazuju na produbljivanje korita Drave tijekom razmatranog dugogodišnjeg razdoblja. Primjetno je ranije pojavljivanje viših vodostaja kao i veća raspršenost pojavljivanja maksimalnih vrijednosti.

Ključne riječi: vodostaji, donja Drava, uspor, vodni režim

Uvod

Na velikim rijekama, geografski i hidrološko-hidraulički, razlikuju se tri njihova dijela (Schumm, 1977; Miller, 1990). To su gornji, srednji i donji tok. Gornji dio ima najveće padove toka pa i energiju za eroziju površine litosfere. Donji dio nalazi se u dolini od prethodno nanešenog materijala, ima najmanje padove toka, ali izrazito krivuda (meandrira) specifično prenoseći nanos nizvodno. Stalna je težnja rijeka uspostavljanju ravnoteže svim utjecajnim elementima, tzv. ekvilibriju. Sve se to odražava na stanje rijeke, a uočavamo ga i izučavamo prvenstveno pomoću vodostaja.

U našem okruženju (zapadnoj Slavoniji R. Hrvatske) dominira rijeka Drava pa i sam regionalni centar, grad Osijek, leži na njezinoj desnoj obali. Drava je ovdje u svom donjem toku i dvadesetak kilometara nizvodno, kod naselja Aljmaš, ulijeva se u još veću rijeku Dunav. O interesu za očuvanje prirode i mogućnostima razvoja vezano za naš dio Drave govori i činjenica o postojanju Vodnogospodarskog odjela za Dunav i donju Dravu,

*smaricic@gfos.hr



Hrvatskih voda. Prijašnji interesi (poplavni problemi i razvoj plovnih putova) doveli su do uspostave sustava opažanja vodostaja na Dravi, koji se vremenom nadograđivao.

Materijali i metode

Mjerenja vodostaja donje Drave - Uvidom u djelokrug mjerenja vodostaja donje Drave (DHMZ) uočljivo je da postoje (Slika 1): najjednostavniji načini s običnom vodokaznom letvom (vertikalnom - Bijelo Brdo i kosom – Osijek, Vukovar), složeniji mehanički instrumenti (limnigrafi - Aljmaš, Batina) za kontinuirano praćenje, suvremeniji elektronički (digitalni) uređaji sa radarskim i ultrazvučnim sensorima (T. Polje, Osijek, D. Miholjac) te uređaji za automatsku pohranu i dojavu podataka (telemetrijski sustav). Vodostaje su nekad (ponegdje i danas) jednom ili nekoliko puta na dan očitavali motritelji (pa i vodočuvari) s vodokazne letve. Mjesečni izvještaji prikupljali su se u centralnoj hidrološkoj službi, (Oskoruš, 2013). Danas je uobičajeno automatsko registriranje i dojava vodostaja u realnom vremenu – AVP (automatska vodomjerna postaja).



Slika 1. Opažanje vodostaja - običnom letvom, kosom u obaloutvrđi i elektronički, prikladnim sensorom
Figure 1. Water level observation - by water level measurement stock (vertical or on the slope of river embankment) and electronically, with a suitable sensor

Povijesno gledano, mjerenja vodostaja najprije su započela u Osijeku, 1827. godina. Manja grupa postaja uspostavljena je u drugoj polovini XIX. stoljeća, a opažacka mreža je pomalo dopunjavana tijekom narednog stoljeća, posebno sredinom druge polovine. Na prijelazu u XXI. stoljeće provedena je automatizacija glavnine postaja (Terek i drugi, 2012). Sve to govori o fondu podataka na koje se može računati za hidrološke analize, a treba obratiti pažnju i na neke prekide u radu (najčešći su uzrokovani ratnim okolnostima,



ali bilo je i devastacija vodomjera). Hidrološke postaje locirane su duž riječnog korita, s podjednakim međurazmakom, (DHMZ). Za njihovo učvršćenje korišteni su (Slika 2): stabilni dijelovi obala, elementi mostova (Osijek, T. Polje), građevine pristaništa (N. Virje) i crpnih stanica (D. Miholjac), utvrđene obale (Belišće, Dalj) ili su izvođene posebne opažačke građevine (Belišće, Aljmaš). Lokacija je precizirana riječnom stacionažom, koja se uvijek navodi kao prateći podatak hidrološke postaje (Wilson, 1983; Žugaj, 2015). Najvažniji podatak postaje je kota „0“-vodomjera i ona uvijek mora pratiti određeni skup podataka kod kojih je bila važeća (razdoblje opažanja).



Slika 2. Ugradnja vodomjera na elemente crpne stanice (D. Miholjac)
i kao samostalnog objekta (Aljmaš)

Figure 2. Installation of water level gauge on pumping station elements (D. Miholjac)
and as an independent object (Aljmaš)



Rezultati i rasprava

O obradama vodostaja (na primjerima donje Drave) - Prije samog korištenja podataka s neke vodomjerne postaje potrebno je provjeriti njihovu homogenost, prije svega usklađenost po poziciji i ishodištu („0“) vodokaza. Podaci se iskazuju u cm izmjerenim na vodokazu u nekom trenutku. Obično je to bilo u 7 sati, a predstavljalo je dnevni podatak. Ponegdje se na osnovu tri očitavanja tijekom dana koristio prosjek za reprezentativni dnevni podatak. Danas se iskazuje dnevni prosjek iz kontinuirane zabilježbe unutar 24 sata nekog dana. Veći problem je odstupanje uslijed promjene „0“-vodokaza, koje može biti značajnije. Također, značajnija promjena pozicije uzvodno ili nizvodno uz zadržavanje razine vertikalnog ishodišta može poremetiti homogenost skupa, odnosno valjanost podataka. Kao dobar primjer potrebe za usklađivanjem može poslužiti slučaj hidrološke postaje Donji Miholjac (Maričić i drugi, 2014). U preko 120-godišnjem razdoblju opažanja (Slika 3) tri puta je mijenjana pozicija vodomjera (zadnji put za preko 4 km što prema padu korita mijenja vodostaj za ~ 50 cm), a uz to su se desile i značajnije promjene kote „0“-vodokaza (18 cm).



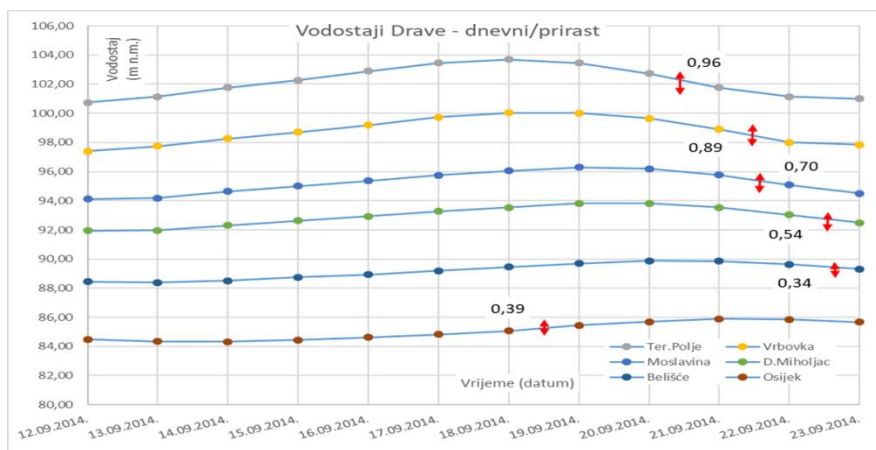
Slika 3. Povijesne promjene pozicije vodomjera na Dravi kod Donjeg Miholjca

Figure 3. Historical changes in the position of the water level gauge on the Drava near Donji Miholjac

Promjene vodostaja koje se dešavaju na nekoj rijeci razlikuju se ovisno o uvjetima koji vladaju na njenom uzvodnom slivu. Usporedbom satnih (svaki puni sat) i dnevnih (očitanje u 7 sati) podataka može se vidjeti koliko se brzo dešavaju promjene na predmetnoj lokaciji. Za donju Dravu (sliva od više desetaka tisuća četvornih kilometara) te promjene su relativno spore (male) u odnosu na vrijeme prolaska vodnih valova ovim dijelom Drave. Dakle, može se reći da promjene vodostaja imaju dnevni karakter, što znači da obje vrste podataka dobro opisuju (oslikavaju) promjene vodostaja u vremenu (Slika 4), tj. da su dnevni podaci dovoljni za upoznavanje prirodnih osobina donje Drave. Ipak treba



napomenuti da idući uzvodnije (oko 200 riječnih kilometara) i bliže postojećim hidroelektranama, ovisno o njihovom režimu rada (dnevno-noćnom ritmu), javljaju se manja odstupanja od prethodno konstatiranog (Bonacci i Oskoruš, 2019).

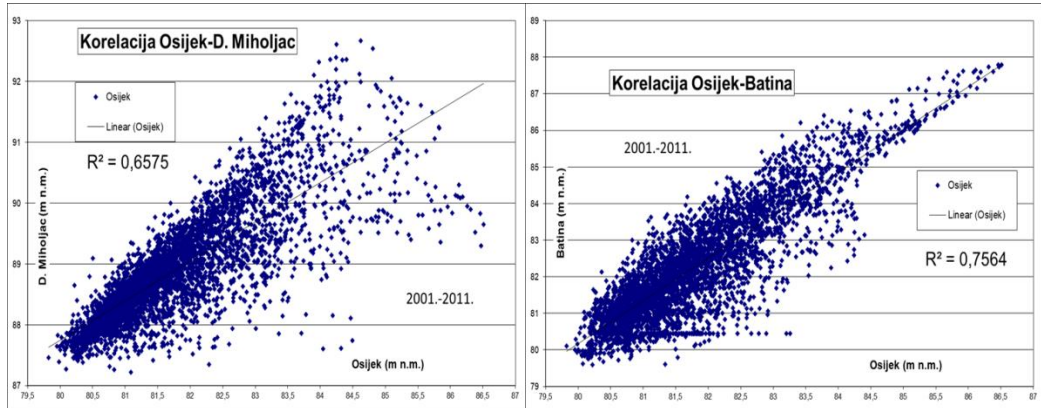


Slika 4. Satni i dnevni vodostaji donje Drave; nemali dnevni prirast; višednevni karakter vodnog vala
Figure 4. Hourly and daily water levels of the lower Drava; considerable daily increase; multi-day water wave character

Razmatranjem podataka s više postaja mogu se spoznati osobine vodnih valova na ovom dijelu Drave. Zajedničkim prikazom vodostaja u vremenu (Slika 4) mogu se uočiti vodni valovi i njihove osobine.

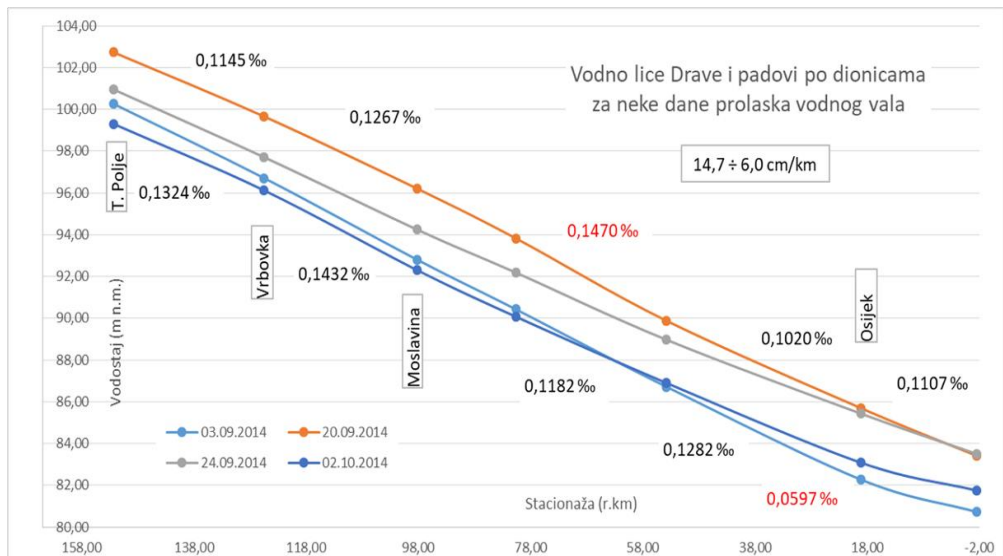
Prikazom pojedinih vodostanja u prostoru mogu se uočiti osobine vodnih lica neke dionice toka. Veliki vodni valovi traju preko deset i dosta više dana. Uzvodno su valovi izraženiji i transformiraju se (po iznosu i trajanju) prema nizvodno. Dnevna promjena vodostaja uzvodnije je veća. Propagacija vala po putu pokazuje dnevnu promjenu od skoro 1 m kod Terezinog Polja, a gotovo 2/3 manju vrijednost kod Belišća/Osijeka za slučaj pojave velike vode dominantno u koritu Drave. Za razliku tome, ako velika voda dominantno nailazi dunavskim koritom najveća amplituda promjene (oko 1 m) biti će kod Osijeka, (Dadić i drugi, 2015). To se detaljnije može razmotriti pomoću korelacijskih odnosa istodnevnih vodostaja Osijeka i okolnih postaja (Slika 5). Bolje se može definirati regresijski odnos kod nižih vodostaja s postajama Drave (Belišće, D. Miholjac), a kod viših s dunavskim (Apatin, Batina).

Istovremeni vodostaji po trasi korita omogućuju određivanje trenutnog vodnog lica donje Drave. Tijekom prolaska vodnog vala vodno lice se mijenja, raste mu i opada uzdužni pad. Prema jednom velikom dunavskom valu (Slika 6) padovi po dionicama mijenjaju se od cca 14,5 centimetra po kilometru dužine do cca 6 cm/km'. Kod znatnog utjecaja dunavske velike vode pad na dionici Osijek-Aljmaš je beznačajan. Zna biti koji cm, a čak je zabilježen (vjerojatno greškom) i mali kontrapad (HV).



Slika 5. Korelacija vrijednosti zabilježenih istodnevni vodostaja Drave kod Osijeka s uzvodnim vodostajima rijeke Drava i Dunav

Figure 5. Correlation of simultaneous water levels values of the Drava in Osijek with upstream water levels of rivers Drava and Danube



Slika 6. Promjena padova vodnog lica Drave kod prolaska vodnog vala u rujanu 2014.

Figure 6. Changes of the Drava water surface fall during the water wave in September 2014

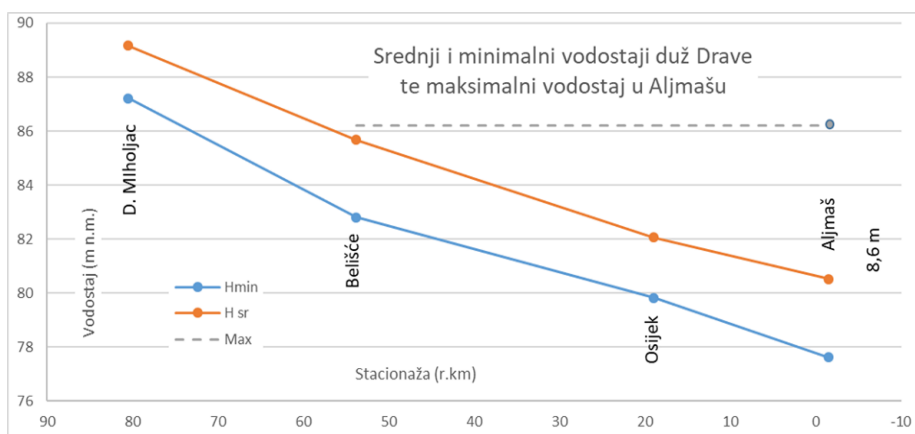


Rezultati i rasprava

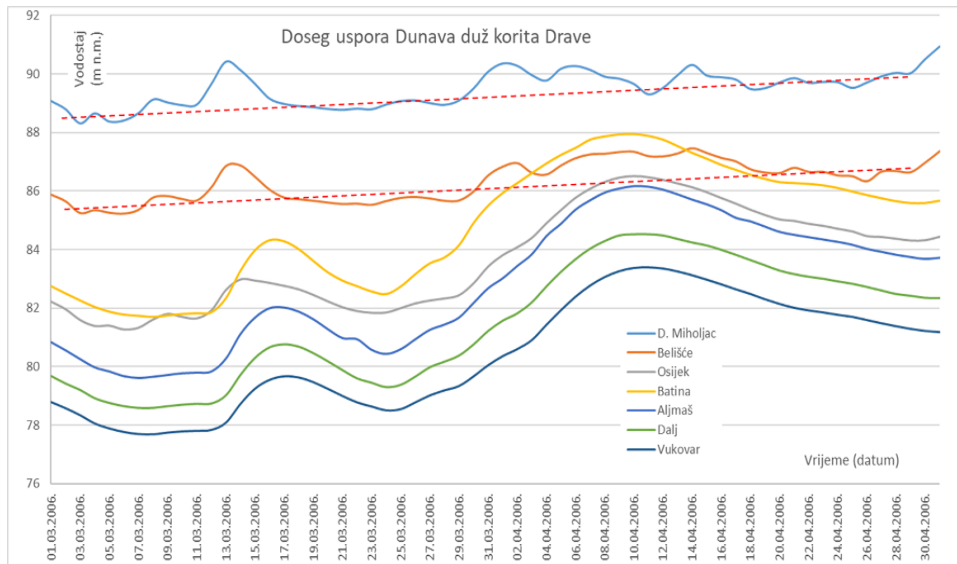
Osobine (vodostaja) donje Drave - Prema hidrološkim obradama i analizama vodostaja izvode se zaključci o osobinama rijeka razmatranog područja. Taj posao treba odraditi stručno, a danas je sve manje osoba koje se baš samo tome posvećuju.

Što se tiče donje Drave, već se iz prethodnih odlomaka vidjelo kako se dolazi do zaključaka. Općenito, prema podacima iz ovog stoljeća (HV) ova dionica Drave je u blagom padu, prosječni padovi su joj (od T. Polja do Osijeka) cca. 12-14 cm/km (0,12-0,14 ‰). Od Osijeka prosječno vodno lice se smanjuje do dunavskog korita gdje je prosječni pad cca 5 cm/km. Maksimalni padovi su na Dravi (od 16 cm/km i više) znatno veći nego na ovdašnjem dijelu Dunava (znatnije variraju po dionicama, oko 10 cm/km). Minimalni padovi na Dravi uzvodnije od Belišća su 4-8 cm/km, za razliku od dunavskih koji su 1,5-3 cm/km. Najmanji se javljaju na dijelu od Belišća nizvodnije jer je pod uspornim djelovanjem voda Dunava (vidljivo na slikama 7 i 8) pa tu pad ponekad gotovo nestaje.

Usporni učinak važan je za definiranje i primjenu protočne krivulje (konsumpcijskog odnosa vodostaja i protoka na nekom riječnom profilu). Naime, ako je uspor prisutan on remeti funkcijsku vezu vodostaja i protoka, koju ionako (već) opterećuju morfološke promjene korita. Razmatranjem prosječnih i minimalnih vodostaja uzduž korita (te samog dna korita) zajedno s maksimalnom amplitudom oscilacija Dunava na najbližoj postaji (Aljmaš) uočljivo je da kota maksimalnog vodostaja kod Aljmaša premašuje srednji vodostaj kod Belišća, ali i kotu dna korita kod D. Miholjca (Slika 7). To ukazuje da i prosječni vodostaji Dunava utječu na vodostaje kod Osijeka, nadprosječni imaju utjecaj kod Belišća, a kod najviših vodostaja (Slika 8) dunavski uspor ima nešto utjecaja i na vodostaje kod D. Miholjca.



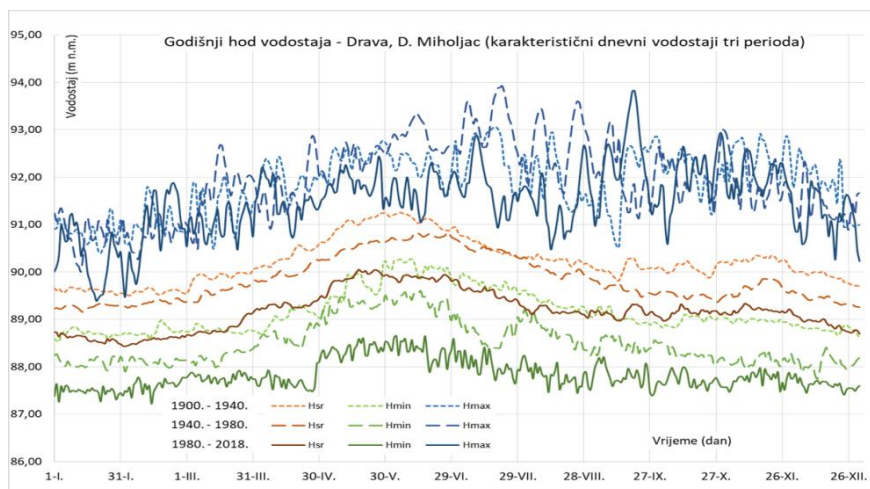
Slika 7. Karakteristični vodostaji Dunava i Drave te doseg uspornog utjecaja
Figure 7. Characteristic water levels of the Danube and Drava and the backwater impact



Slika 8. Utjecaj uspora Dunava na vodostaje Drave na primjeru vodnog vala u proljeće 2014.
Figure 8. Impact of the Danube backwater rise on the Drava water levels, an example of water in spring 2014

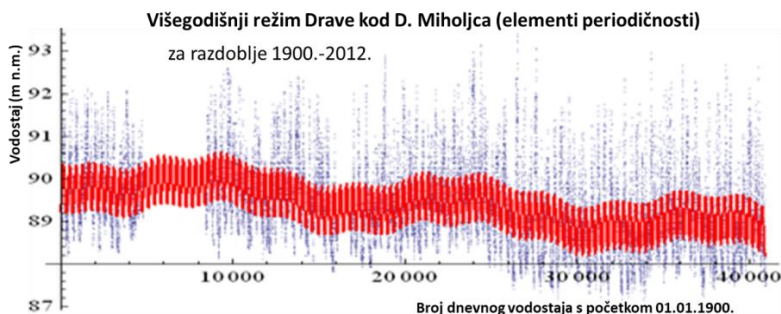
Ipak, za veliku većinu vodostaja postaja Belišće može poslužiti za definiranje konsumpcijskog odnosa vodostaj-protok (pa je to tako najnižvodnija relevantna postaja). Kod viših i visokih vodostaja uprosječit će se vrijednosti, ali je potreban oprez kod pojedinačnih primjena (za neki određeni veći vodostaj moguć je velik raspon vrijednosti protoka, a rijetko mu odgovara ona koju daje konsumpcijska funkcija).

Jedna od osnovnih osobina rijeke je njezin godišnji hod promjena (režim). U ovom slučaju režim donje Drave moguće je konstatirati pomoću vodostaja neke hidrološke postaje (Slika 9). U blizini Dunava on je kombinacija utjecaja dvaju uzvodnih slivova. Nešto dalje (od D. Miholjca) ocrta karakter uzvodnog sliva Drave. Donja Drava je najvodnija u proljeće, krajem svibnja i tijekom lipnja, a najmanje vode ima zimi i to u siječnju. Manje povećanje vodnosti javlja se tijekom studenog. Ekstremne velike vode najčešće se javljaju u razdoblju lipanj-listopad, ali velike vode pojavljuju se i šire u proljeće i jesen.

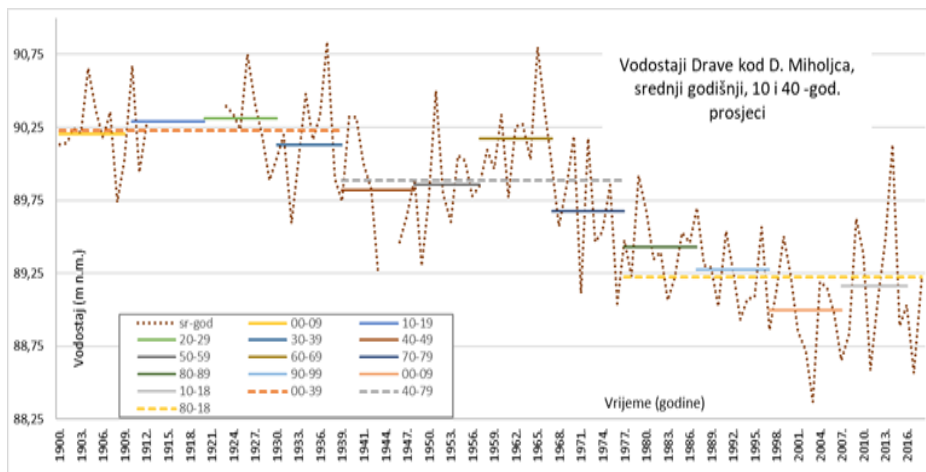


Slika 9. Promjene godišnjeg hoda vodostaja Drave kod Donjeg Miholjca kroz tri perioda
Figure 9. Changes in the annual water level regime of the Drava River, Donji Miholjac station, over three periods

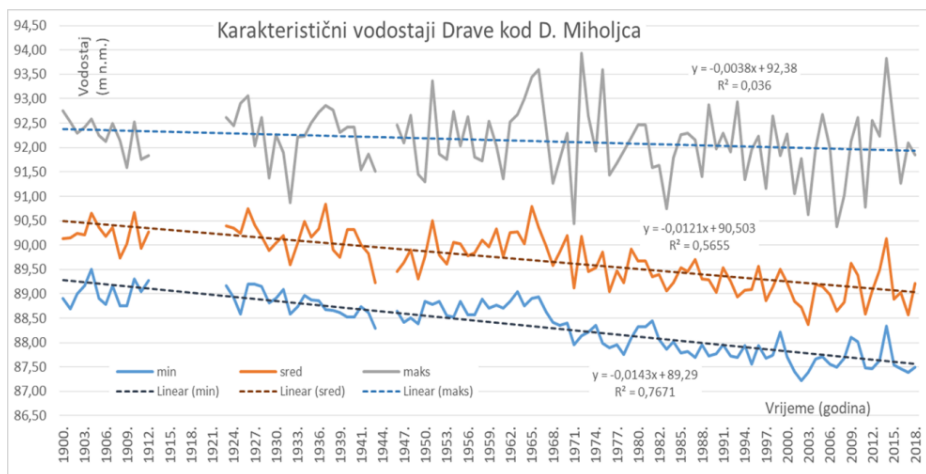
Dugačak niz podataka, u ovom slučaju o vodostajima, omogućuje sagledavanje globalnih promjena i njihovih periodičnih ciklusa (Slika 10). Preko 100-godišnji niz dnevnih podataka (vodostaji Drave kod D. Miholjca), osim lakše primjetnih godišnjih ciklusa ukazuje i na neke 10-godišnje te 40-godišnje cikluse, (Maričić i drugi, 2015). Prema ovako uočenim razdobljima mogu se promatrati i karakteristični (minimalni, srednji, maksimalni) vodostaji te odrediti njihovi trendovi promjena (Slike 11 i 12). Uočljivo je: vodostaji donje Drave vremenom postaju sve niži. Srednji godišnji vodostaji se smanjuju prosječno 1,2 cm/god, a minimalni 1,4 cm/god, ali promatranjem po kraćim razdobljima bilo je i etapa njihovog porasta (1950.-'70.).



Slika 10. Periodičnost vodostaja Drave kod Donjeg Miholjca
Figure 10. Periodicity of the Drava River water level near Donji Miholjac



Slika 11. Prosječne vrijednosti pojedinih uočenih cikličkih razdoblja donje Drave
Figure 11. Average values of some observed cyclic periods of the lower Drava

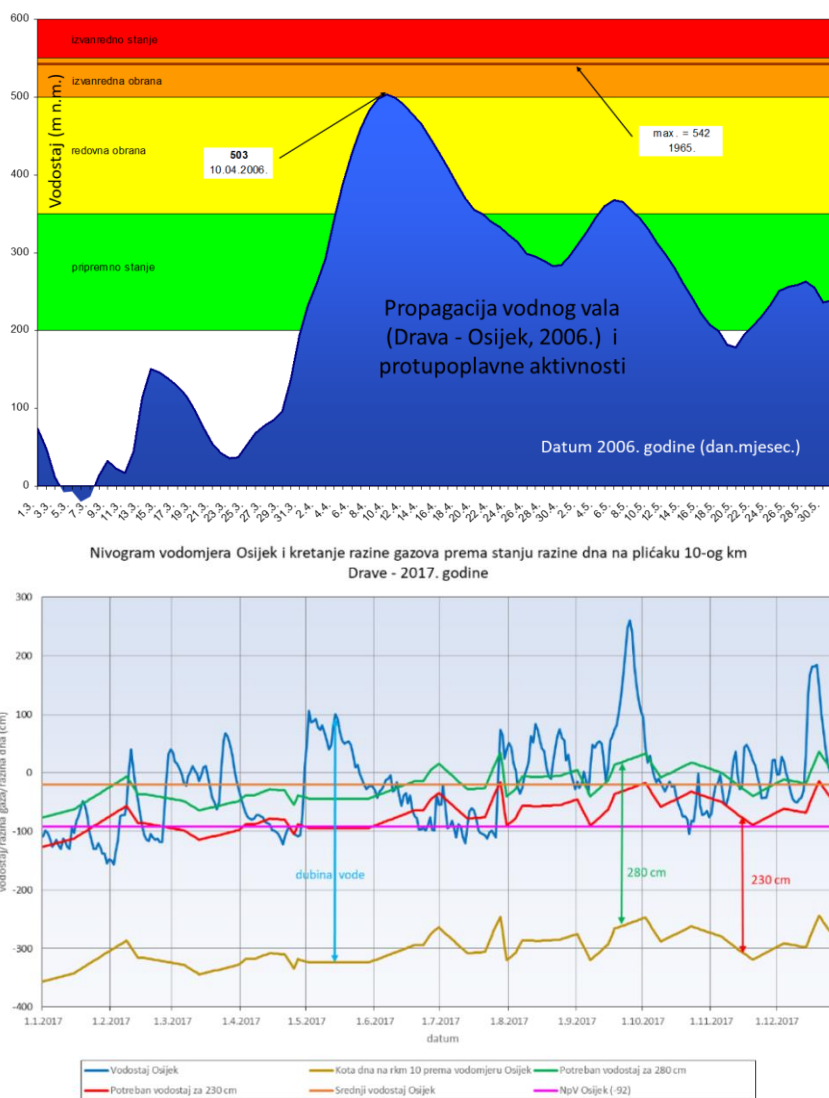


Slika 12. 120-godišnje promjene karakterističnih godišnjih vodostaja Drave kod Donjeg Miholjca
Figure 12. Changes of the characteristic annual water levels of the Drava near Donji Miholjac in period of 120 years

Vodostaji u svakodnevici - Osim za spoznavanje osobina rijeke kao geografskog elementa, ažurno registrirani vodostaji indikator su opasnosti od poplava i ograničenja za plovidbu (Slika 13). Propisane su i organizirane različite mjere i aktivnosti (preventive, otklanjanja



nedostataka i poduzimanja zahvata) za zaštitu od poplava, pri čemu se koriste utvrđeni mjerodavni vodostaji za pojedine dionice rijeke. Pri korištenju rijeke za plovni put također se primjenjuju odgovarajući mjerodavni vodostaji za razna ograničenja u cilju sigurnosti plovidbe.



Slika 13. Primjeri primjene podataka o vodostajima u stalnim vodnogospodarskim aktivnostima (Husarić i drugi, 2011; Đuroković, 2014; AzVP)

Figure 13. Examples of application of water level data in permanent water management activities (Husarić et al., 2011; Đuroković, 2014; AzVP)



Zaključak

Na značaj i praksu hidrologije, kao vrlo važne ljudske djelatnosti, može se ukazati na nekom lokalnom primjeru, što je u ovom radu i napravljeno pomoću jednog od osnovnih hidroloških parametara - vodostaja. Kroz, dijelom prikazano, praćenje i izučavanje vodostaja upoznat je karakter donje Drave i njezin međuodnos s Dunavom. Suvremeni život podrazumijeva stalno praćenje stanja vodostaja, povremene analize njihovih promjena i prilagođavanje mjerodavnih vrijednosti (indikatora ograničenja plovidbe i/ili opasnosti te aktivnosti kod poplava). Osim što su predstavile mogućnosti i dosage hidrologije, ovdje izložene hidrološke analize pokazale su kako se mijenja donja Drava. Rezultati (smanjenje vrijednosti karakterističnih vodostaja tijekom vremena) ukazuju na produbljenje korita Drave tijekom razmatranog dugogodišnjeg razdoblja. Primjetno je (iz sukcesivnih prikaza godišnjeg hoda vodostaja) ranije pojavljivanje viših vodostaja kao i veća raspršenost pojavljivanja maksimalnih vrijednosti. Objašnjenja za to mogu se tražiti u promjenama klime i ljudskim aktivnostima na slivu (urbanizacija, riječne regulacije te razni vidovi korištenja rijeke – proizvodnja električne energije, poljoprivredno navodnjavanje i drugo). Primjećene promjene trebaju usmjeriti društvo na prilagodbe, a to je vrlo složen proces, ali neizbježan.

Literatura

- Schumm, S.A. (1977): *The fluvial system*. John Wiley and Sons, New York.
- Miller, G.T., Spoolman, S.E.; 1990: *Living in the environment principles, connections, and solutions*; 17th ed; Belmont, CA Brooks/Cole, 2012; pp 18.
- DHMZ (2019): <https://hidro.dhz.hr/> (ožujak 2019.)
- Oskoruš, D. (2013): *Hidrološki monitoring i obrada podataka*; Zbornik radova Seminar Gospodarenje vodom i zaštita okoliša; 25.-26. ožujka 2013., Društvo građevinskih inženjera Zagreb; Argenta d.o.o., Zagreb; ur. Tušar, B.; str. 23-38.
- Wilson, E.M. (1983): *Engineering Hydrology*, Macmillan, London.
- Žugaj, R. (2015): *Hidrologija*. Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb.
- Terek, B., Mikec, K., Pandžić, K., Tutiš, V. (2012): *Uloga i značenje Državnog hidrometeorološkog zavoda u obrani od poplava*. Zbornik radova: Okrugli stol - Zaštita od poplava u Hrvatskoj. Vukovar, 18. - 19. listopada 2012.; ur. Biondić, D., Holjević, D.; Hrvatsko društvo za odvodnju i navodnjavanje, Hrvatsko hidrološko društvo. Hrvatske vode, Zagreb.
- Maričić, S., Scitovski, S., Mijušković-Svetinović, T. (2014): *Testing of Drava River Water Level periodicity*. XXVIth Conference of the Danubian Countries on the Hydrological Forecasting and Hydrological Bases of Water Management. Germany, Deggendorf. September 2014.
- Bonacci, O., Oskoruš, D. (2019): Human Impacts on Water Regime. In: *The Drava River Environmental Problems and Solutions*, Lóczy, Dénes (ed.). Cham: Springer, pp. 125-137.
- Dadić, T., Tadić, L., Bonacci, O. (2015): *Utjecaj Drave i Dunava kroz povijest na poplave u Osijeku*; Hrvatske vode 23(2015) 94. str. 287-294.
- HV (2019): baza podataka; Hrvatske vode, Zagreb - Vodnogospodarski odjel za Dunav i donju Dravu, Osijek.



- Husarić, J., Đuroković, Z., Biondić, D., Obrdalj, M.: *Zaštita od poplava u Hrvatskoj*. Zbornik radova, 5. Hrvatska konferencija o vodama - Hrvatske vode pred izazovom klimatskih promjena / Biondić, D.; Holjević, D.; Tropan, L.J. (ur.); Hrvatske vode, Opatija, 2011.; str. 39-52.
- Đuroković Z. (2014): *Provedba mjera obrane od poplava u Republici Hrvatskoj*. Konferencija: Lokalna uprava u sustavu zaštite od poplava. 04. studenog 2014., Zagreb.
- AzVP (2019): Agencija za vodne putove: *Izješće o stanju plovnosti na međunarodnim dionicama vodnih putova u Republici Hrvatskoj u 2017. godini*. Vukovar, veljača 2018. godine.
<https://www.vodniputovi.hr/plovidba/izvjesca-o-plovnosti/> (ožujak 2019.).

ABOUT HYDROLOGY TROUGH RESARCH OF LOWER DRAVA WATER LEVELS

UDC: 556.535(282.24 Drava)

Siniša Maričić

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Faculty of Civil Engineering Osijek, Vladimira Preloga 3, 31000 Osijek, Croatia

professional paper

Summary

This paper presents several examples of water levels research that point to important elements of hydrological observation and significant characteristics of the lower Drava. Something downstream from Osijek Drava flows into the Danube. Continuous water levels monitoring in the area of these rivers is relatively long, dating back from the late 19th century. For example, a review of hydrological station D. Miholjac was given, which was established in 1890, but not all original water data are equivalent to each other. It points to the need for good preparation (alignment) of data to increase the reliability of the further analysis. Due to the small falls in the area, the most downstream hydrological stations of the river Drava are under subdued influence waters river Danube. It is illustrated by the water levels change curves over several years. Due to the maximum oscillation of the Danube of over 8.5 m, the backwater sometimes reaches to D. Miholjac. Water levels changes show a periodic repetition. Examples from the vicinity of Osijek are the average annual water regime and some deviations from it and the periodic changes of the annual water regime in a few variants. Throughout, partly shown, monitoring and studying water levels, the character of the lower Drava and its relationship with the Danube are known. The analyzes indicate the deepening of the Drava riverbed during the considered long-term period. The earlier occurrence of higher water levels and higher dispersion of the occurrence of maximum values are noticed.

Keywords: water levels, lower Drava, backwater, water regime



SUSTAV ZAŠTITE OD POPLAVA GRADA OSIJEKA

UDK: 627.51(497.543)

Tomislav Slunjski^{1*}, Marija Šperac²

¹Hrvatske vode, VGI za mali sliv „Vuka“, Splavarska 2a, 31000 Osijek, Hrvatska

²Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Građevinski i arhitektonski fakultet Osijek, Vladimira Preloga 3, 31000 Osijek, Hrvatska

stručni rad

Sažetak

Obrana od poplava, regulacija vodotoka i melioracijski zahvati na vodnom području sliva Drave i Dunava imaju dugu i bogatu tradiciju zahvaljujući činjenici da borba čovjeka na ovim prostorima traje stoljećima kako bi se plodna nizinska područja zaštitila od brdskih voda Krndije, Papuka i Bilogore s jedne i velikih voda Mure, Drave i Dunava s druge strane. Počeci organiziranog vodnog gospodarstva u Hrvatskoj upravo vezani za ove prostore osnivanjem «Društva za regulaciju rijeke Vuke» 1876. godine na čelu s biskupom J. J. Stossmayerom. Izgradnja prvih dunavskih nasipa datira još od 18. stoljeća s ciljem zaštite nizinskog dijela Baranje od Mohača do Draža. Nepovoljne meteorološke prilike i nasipi neodgovarajućih dimenzija na vodnom području Dunava rezultirali su pojavom katastrofalnih poplava u 1964., 1965., 1966. i 1972. godini. Poslije ovih poplava, a naročito poslije poplave 1965. godine, dolazi do značajnih ulaganja sredstava i intenziviranja izgradnje novih nasipa i rekonstrukcija postojećih u cilju zaštite ugroženih područja, tako da je danas većina nasipa jača i viša, s većim stupnjem sigurnosti za obranu od poplava.

Ključne riječi: obrana od poplava, Dunav, Drava, Osijek, Hrvatska

Uvod

Operativno upravljanje rizicima od poplava i neposredna provedba mjera obrane od poplava utvrđeno je Državnim planom obrane od poplava – donosi ga Vlada RH, Glavnim provedbenim planom obrane od poplava – donose ga Hrvatske vode. Svi tehnički i ostali elementi potrebni za upravljanje redovnom i izvanrednom obranom od poplava utvrđuju se Glavnim provedbenim planom obrane od poplava i provedbenim planovima obrane od poplava branjenih područja. Svi ovi planovi javno su dostupni na internetskim stranicama Hrvatskih voda. Državni plan obrane od poplava uređuje: teritorijalne jedinice za obranu od poplava, stupnjeve obrane od poplava, mjere obrane od poplava (uključivo i preventivne mjere), nositelje obrane od poplava, upravljanje obranom od poplava (s obvezama i pravima rukovoditelja obrane od poplava), sadržaj provedbenih planova obrane od poplava sustav za obavješćivanje i upozoravanje i sustav veza, mjere za obranu od leda na vodotocima. Glavni provedbeni plan obrane od poplava sadrži pregled teritorijalnih jedinica za izravnu provedbu mjera obrane od poplava (uključujući broj i oznaku dionica i druge potrebne podatke) po branjenim područjima sektora i pripadajućih

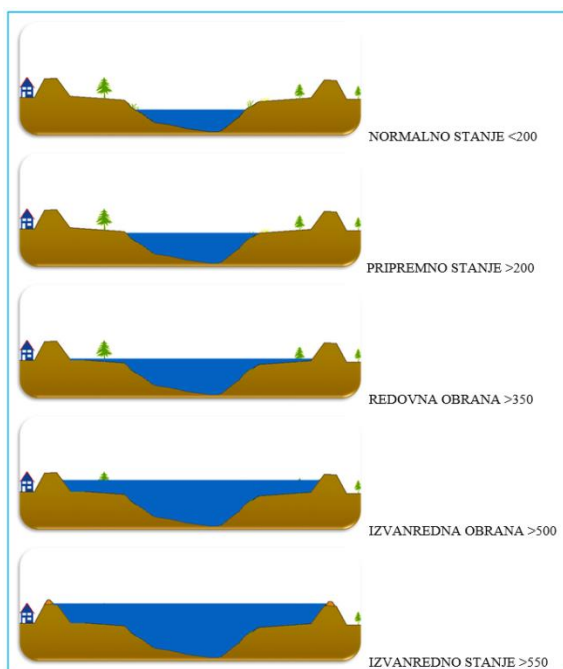
*tslunjski@voda.hr



zaštitnih vodnih građevina na kojima se provode mjere obrane od poplava, odnosno mjere obrane od leda na vodotocima, vodostaje pri kojima na pojedinoj dionici počinje pripremno stanje, redovna odnosno izvanredna obrana od poplava i izvanredno stanje, kriterije obrane od leda na vodotocima, raspored rukovoditelja obrane od poplava i njihovih zamjenika iz Hrvatskih voda, te pravnih osoba i njihovih rukovoditelja i zamjenika registriranih za provođenje obrane od poplava, odnosno obranu od leda na vodotocima, kao i raspored rukovoditelja obrane od poplava iz pravnih osoba koje upravljaju branama i akumulacijama. Obveze Državnog hidrometeorološkog zavoda u prikupljanju i dostavljanju podataka, prognoza i upozorenja o hidrometeorološkim pojavama od značenja za obranu od poplava, upute za izradu izvještaja o provedenim mjerama obrane od poplava, kartografski prikaz granica branjenih područja.

Obrana od poplava provodi se na teritorijalnim jedinicama za obranu od poplava - vodnim područjima, sektorima, branjenim područjima i dionicama. Republika Hrvatska je na taj način podijeljena na 2 vodna područja, 6 sektora i 34 branjena područja. Granice vodnih područja, sektora i branjenih područja određene su Zakonom o vodama, dok se broj i oznaka pojedine dionice utvrđuje Glavnim provedbenim planom obrane od poplava.

Dionice su najniže teritorijalne jedinice unutar branjenih područja, na kojima se kod pojave opasnosti od poplava prate stanja i izravno provodi obrana od poplava na zaštitnim vodnim građevinama. Obrana od poplava može biti preventivna, redovna i izvanredna.



Slika 1. Stupnjevi obrane od poplava
Figure 1. Flood defense stages



Preventivnu obranu od poplava čine radovi redovnog održavanja voda i zaštitnih vodnih građevina u cilju smanjenja rizika od pojave poplava. Redovnu i izvanrednu obranu od poplava čine mjere koje se poduzimaju neposredno pred pojavu opasnosti od plavljenja, tijekom trajanja opasnosti i neposredno nakon prestanka te opasnosti, sa ciljem smanjenja mogućih šteta od poplava.

Neposredne mjere redovne i izvanredne obrane od poplava su:

- izrada prognoza veličine i vremena nailaska vodnog vala
- učestali pregledi stanja ispravnosti regulacijskih i zaštitnih vodnih građevina i građevina za osnovnu melioracijsku odvodnju od vremena proglašenja pripremnog stanja obrane od poplava do njenog opoziva
- provedba potrebnih mjera i radnji na regulacijskim i zaštitnim vodnim građevinama, te građevinama osnovne, a po potrebi i detaljne melioracijske odvodnje koje mogu poslužiti prihvatu i evakuaciji velikih voda
- otklanjanje uzroka koji ometaju protok voda koritom vodotoka
- stavljanje u funkciju izgrađenih objekata za rasterećenje velikih voda (oteretnih kanala, retencija, akumulacija s retencijskim prostorom za prihvrat velikih voda, ustava, preljeva, odvodnih tunela i slično).

Za učinkovitu obranu od poplava neophodna je suradnja svih nadležnih tijela u sustavu zaštite i spašavanja, uključujući i jedinice lokalne i područne (regionalne) samouprave, te Državnu upravu za zaštitu i spašavanje koja je nositelj temeljnih ovlasti na području zaštite od katastrofa i velikih nesreća, uključujući i one uslijed poplave.

Povijest poplava Drave i Dunava u RH

Nepovoljne meteorološke prilike i nasipi neodgovarajućih dimenzija na vodnom području Dunava rezultirali su pojavom katastrofalnih poplava u 1964., 1965., 1966. i 1972. godini. Kronologija događanja vezanih uz katastrofalnu poplavu iz 1965. godine počinje sredinom svibnja s vijestima europskih novinskih agencija o naglom porastu vodostaja Dunava u gornjem toku i procjenama vodnogospodarskih stručnjaka koje su ukazivale na mogućnost značajnog porasta rijeka Drave i Dunava i na našem području. Nekoliko dana kasnije vodostaj Dunava kod Vukovara dostigao je +600 cm što je prouzročilo plavljenje prvih kuća, te je najavljena evakuacija stanovništva. Mjere izvanredne obrane od poplava na Dravi kod Osijeka proglašene su 21.05.1965. godine kada je vodostaj dostigao razinu od +396 cm (danas se te mjere proglašavaju pri +500 cm!). Slijedećih dana vodostaji Dunava i Drave neprekidno rastu, a već 29.05.1965. vodostaj Drave kod Osijeka premašio je do tada zabilježeni maksimum iz 1926. godine za 4 cm i iznosio je +458 cm. To ipak nije bio kraj, jer 25.06.1965. godine, Drava kod Osijeka i Dunav kod Vukovara dostižu svoj apsolutni maksimum na +542, odnosno 769 cm, koji do danas nisu premašeni.



Unatoč velikom broju angažiranih ljudi i mehanizacije na očuvanju obrambenih crta, dogodili su se brojni prodori nasipa koji su imali za posljedicu pustoš na do tada branjenom području. Na Glavnom dravskom nasipu u Baranji 16.06.1965. zabilježen je prodor nasipa na lokaciji 10 km uzvodno od Osijeka, a 17.06.1965. popuštaju baranjski dunavski nasipi na dva mjesta. Vodi se ogorčena bitka za spašavanje baranjskog nasipa Sece koji je predstavljao obrambenu crtu kod sela Bilje i Kopačevo i koji ipak nije izdržao nalet vodene stihije. Jedan od najdramatičnijih proboja zabilježen je u noći između 27. i 28.06.1965., kada je popustio stari obrambeni nasip iznad Carskih livada kod crpne stanice Vadar, što je omogućilo vodnom valu visine 5 m' da poplavi osječka prigradska naselja Tvrđavicu i Podravlje. Voda je poplavila i cestu Osijek-Bilje čime se stvorilo jedinstveno jezero dravske i dunavske vode. U Osijeku je poplavljen Zoološki vrt na l.o. Drave i Pampas na d.o., a u Vukovaru krajem svibnja i lipnja poplavljeno je niz dijelova grada i okolnih naselja koja su pretvorena u prava jezera. Napokon 14.07.1965. vode Dunava i Drave povukle su se u svoja korita, a 21.07.1965. ukinute su mjere obrane od poplava. Ipak, u kolovozu iste godine Drava je ponovo zaprijetila, počela se prelijevati kod Pampasa, a 11.08.1965. ponovo je pod vodom cesta Osijek-Bilje. Te godine to je bio posljednji nalet stihije koja je Slavoniji i Baranji nanijela ogromne štete.

Posljedice poplave iz 1965. godine, koja je trajala 105 dana, su bile: na području tadašnjeg kotara Osijek bilo je poplavljeno 56.381 ha, ugrožena su bila 82 naselja s 35.000 stanovnika, poplavljeno je 3448 stambenih objekata (srušeno 1371 objekt), uništeno je 16 km kanalizacijske mreže, 42 km parovoda i vodovodne mreže, te cesta u duljini od 52 km. Velike štete zabilježene su i na području Valpova, Donjeg Miholjca, Slatine, a značajno je stradao i tadašnji PIK Belje.



Slika 2. Fotografija poplave u Osijeku 1965. – izvor: arhiva Hrvatskih voda
Figure 2. Photo of the flood in Osijek in 1965 - source: Hrvatske vode archive



Poplave iz 1972. godine po svom opsegu i štetama premašile su i katastrofalnu poplavu iz 1965. godine. Tada je poplavama bilo ugroženo područje od Varaždina do Osijeka, ukupno 87.000 ha površina. Uslijed jakih kiša u Austriji 1972. godine u više navrata, pojavile su se velike vode na Muri (od 22.04. - 21.07.1972. ukupno 7 vodnih valova) od kojih su one iz srpnja bile katastrofalne. Na Dravi u razdoblju od 24.04. - 01.08.1972. pojavila su se 4 poplavna vala, a najveći vodni val zabilježen je u srpnju. Jake kiše na vodnom području počele su padati u srpnju (150-300 mm u nekoliko dana), a brdske vode s Bilogore, Papuka i Krndije slile su se prema Dravi, te dodatno povećale ionako veliki vodni val Mure i Drave. Premašeni su svi dotadašnji zabilježeni maksimalni vodostaji na vodomjernim postajama Drave i Mure u rasponu od 16 do 72 cm (osim Varaždina - maksimum iz 1965. godine i Osijeka, maksimum također iz 1965. godine, uslijed uspora Dunava). Oborine su premašile višegodišnji prosjek (1931. - 1970.) za pet puta, a izlivanje vode iz korita Drave i Mure i kanala bilo je neminovno.

Uslijed dugotrajnih visokih vodostaja nasipi su bili prokvašeni, a obrana od poplave otežana uslijed procjernih voda s branjene strane nasipa. Situaciju su dodatno otežavali stalni pljuskovi i kiše u to vrijeme. Kod kulminirajućih vodostaja dolazi do 4 proboja nasipa: Lanka-Leševo (17.07.1972.), Kapinci-Budakovac kod Zanoša (18.07.1972.), Belišće-Nard (23.07.1972.) i Glavni dravski nasip kod Novog Bezdana (23.07.1972.). Radi omogućavanja otjecanja poplavnih voda miniran je nasip Belišće-Nard, te potez ceste Osijek-Bilje, čime je omogućena evakuacija poplavnih voda u Dunav s područja zapadno od navedene ceste putem biljske Stare Drave i ustave Kopačevo u Dunav.

U kolovozu 1972. godine kada se pristupilo sanaciji nasipa, ponovno dolazi do velikih kiša, najviše u razdoblju između 17. i 23.08.1972. (20. i 21.08. palo je više od 200 mm), što je ponovno izazvalo katastrofalne poplave uslijed bujičnih voda koje su rušile sve pred sobom (npr. na području Slatine i Orahovice srušeno je više od 70 mostova). Bujične vode Voćinke, Vojlovice, Vučice, Karašice, Radlovca i drugih vodotoka poplavile su velika područja, a situaciju je dodatno otežao visoki vodostaj Drave koja nije bila u stanju prihvatiti sve te vode.

Iako je na obrani od poplava 1972. godine bilo angažirano više od 30.000 ljudi, velike štete se nisu mogle izbjeći. Uz ogroman napor izbjegnute su ljudske žrtve. Mjesecima su slavonska i baranjska polja bila pretvorena u nepregledna jezera, a najveću pustoš poplava je ostavila na području Slatine i Belog Manastira.



Slika 3. Fotografija miniranog mosta – izvor: arhiva Hrvatskih voda
Figure 3. Photo of a mined bridge – source: Hrvatske vode archive

Katastrofalne poplave sredinom šezdesetih (1964., 1965. i 1966. godine) i početkom sedamdesetih godina prošlog stoljeća (1972.) predstavljaju prekretnicu u provođenju mjera obrane od poplava donošenjem četverogodišnjih programa prioriteta radova u toj vodnogospodarskoj djelatnosti. Prvi takav program donesen je 1967., a drugi 1972. godine i od tada se započinje s prvim intenzivnim, sustavnim i planskim radovima na izgradnji i dogradnji sustava za zaštitu od poplava na ovom području.

Današnje stanje uređenosti vodotoka i izgrađenosti sustava za obranu od poplava na području podsliva rijeka Drave i Dunava, vodnog područja Dunava, razlikuje se za pojedina branjena područja (područja malih slivova i pojedinih vodotoka), no generalno se može konstatirati da je stupanj reguliranosti vodotoka i izgrađenosti sustava za obranu od poplava uglavnom proporcionalan s veličinom pripadajućih vodotoka. Izgrađeni nasipi na području podsliva rijeka Drave i Dunava štite područje od velikih voda 100-godišnjeg povratnog razdoblja uz nadvišenje od 1,20 m' i uz sanaciju i dogradnju pojedinih kritičnih mjesta, te redovno održavanje sustava i provedbu Državnog plana obrane od poplava tijekom velikih vodnih valova omogućena je uspješna obrana od velikih voda Drave i Dunava.

Ulaganja u sustav obrane od poplava voda I reda dovela su do toga da je do današnjih dana uz desnu obalu rijeke Mure i njene pritoke izgrađeno ukupno 69,400 km obrambenih nasipa; uz lijevu i desnu obalu gornje Drave i pripadajuće pritoke ukupno 190,460 km; uz lijevu i desnu obalu donje Drave i pripadajuće pritoke ukupno 245,040 km, a uz Dunav i njegove neposredne desnoobalne pritoke (bez Drave) ukupno 203,510 km obrambenih



nasipa, odnosno na vodnom području Dunava sveukupno 708,410 km obrambenih nasipa. Od sveukupne duljine nasipa na vodnom području Dunava, području Sektora B (Dunava i donje Drave) pripada 448,550 km izgrađenih obrambenih nasipa. Nakon katastrofalne poplave 1972. godine u Osijeku nije zabilježena niti jedna poplava, ali je zabilježeno nekoliko značajnih obrana od poplava od kojih je važno istaknuti godine 2002., 2006., 2010., 2013. i 2014. kada su uspješno provedene mjere obrane od poplava na rijeci Dravi i svim branjenim područjima.

Sustav zaštite od poplava grada Osijeka

Vodne građevine za obranu od poplava u Osijeku mogu se podijeliti na građevine za obranu od poplava rijeke Drave te građevine za obranu od poplava uslijed velike količine oborina. Postojeće uređenje obale rijeke Drave u Osijeku, temelji se na afirmiranju rijeke kao osnovnog kompozicijskog i integracijskog elementa longitudinalnog grada. Osječka priobalna šetnica, Promenada, dio je projekta „Osijek 2000“ kojeg je autor arhitekt Radovan Mišćević. Izgradnja obaloutvrde s Promenadom započela je 1967. godine, nakon katastrofalne poplave iz 1965. godine. Realizacijom Promenade u Gornjem gradu, uz izgradnju pješačkog mosta, dravska je obala postala najprepoznatljivija i najkvalitetnija vizura grada Osijeka.



Slika 4. Fotografija obaloutvrde na rkm 22 – izvor: arhiva Hrvatskih voda
Figure 4. Photo of coastal fortification on river km 22 – source: Hrvatske vode archive

Uređenje obale i obalnog područja rijeke Drave u Osijeku podijeljeno je na nekoliko dionica. Do sada su završene dionice rekonstrukcije desne obale obaloutvrde na rkm 22, 1. poddionica od stare luke Tranzit (rkm. 18+800) do cestovnog mosta (rkm. 19+300) te rekonstrukcija nasipa Drava – Dunav kod Podravlja. U tijeku je izvođenje radova



2. poddionice stare luke Tranzit od rkm. 17+800 do rkm. 18+800 i 3. poddionice od početka donjogradske obale rkm. 17+100 do Trga Nikole Tesle rkm. 17+800. Za 4. poddionicu Vrbik od ulice Zeleno polje do početka donjogradske obale (rkm. 17+100) te dionicu rekonstrukcija i dogradnja nasipa i obaloutvrde ZOO vrt u Osijeku trenutno se izrađuje projektna dokumentacija. Posebno zanimljiva je izgradnja nasipa za zaštitu od poplava naselja Karašica koje je smješteno u neuređenom inundacijskom području rijeke Drave, te je učestalo izloženo utjecaju poplavnih voda, a poglavito u periodu od 2002. godine do danas u kojem je zabilježeno šest visokih vodnih valova. Za vrijeme obrane od poplave u 2013. godini oko naselja Karašica izgrađen je privremeni „zečji nasip“ visine do 2,0 metra, ukupne dužine cca 1000 metara. Privremeni nasip štitio je naselje od visoke vode s tri strane, dok je preostala sjeverna strana naselja bila zaštićena izvedbom nasipa od vreća napunjenih pijeskom. Dio postojećeg nasipa izgrađen je po trasi tucaničkog šumarskog puta. Budući obodni nasip u duljini cca 902 metra, štitio bi naselje s tri strane, počevši od obale rijeke Drave na zapadnom dijelu naselja pružanjem trase nasipa u nepravilnom luku, završava na obali rijeke Drave istočnog dijela naselja pri čemu zatvara branjeno područje naselja Karašica.

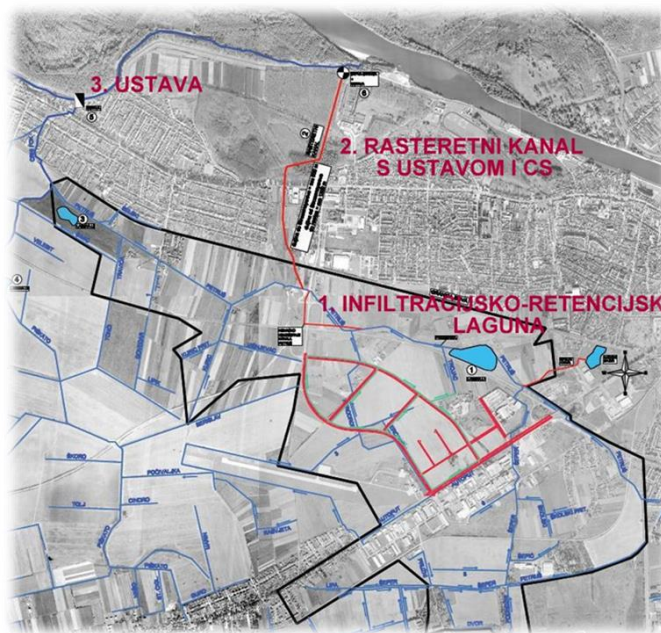


Slika 5. Fotografija naselja Karašica 2014.godine – izvor: arhiva Hrvatskih voda
Figure 5. Photo of settlement Karašica in 2014. – source: Hrvatske vode archive

Uređenjem vodnog režima sliva kanala Petruš na području grada Osijeka slivne površine 815 ha potpuno ravničarsko područje, većim dijelom poljoprivredne namjene, a manjim dijelom gospodarske i stambene namjene, gdje se nalaze detaljni melioracijski kanali sa malim padom dna uvjetovanim konfiguracijom terena te velikim brojem objekata na mreži (cijevni i pločasti propusti) želi se poboljšati vodni režim i spriječiti poplave na području grada Osijeka. Neprestana urbanizacija uzrokuje promjene uvjeta tečenja (npr. povećanje površinskog otjecanja oborinskih voda), što može dovesti do plavljenja gradskih i prigradskih naselja, stambeno-poslovnih i industrijskih zona grada Osijeka i južne

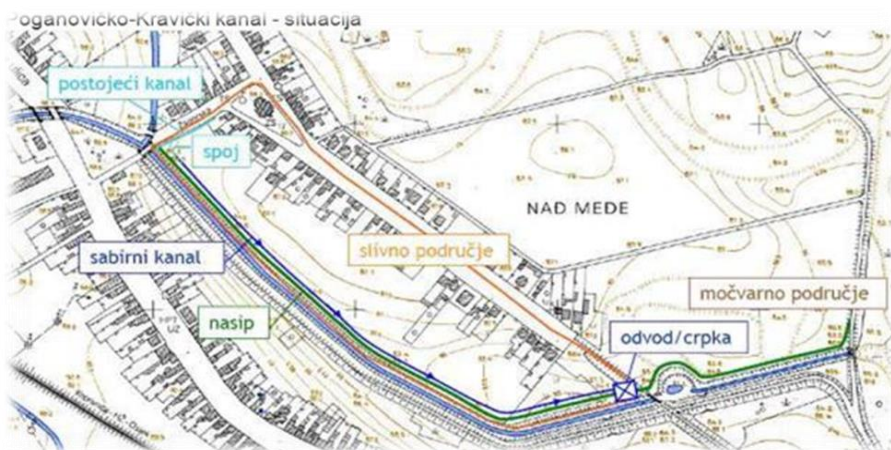


obilaznice grada Osijeka. Projekt infiltracijsko – retencijske lagune uz južnu zaobilaznicu grada Osijeka, Projekt rasteretnog kanala od kanala Petruš do r. Drave s ustavom i crpnom stanicom te Projekt ustave na kanalu Crni fok na ušću kanala u Staru Dravu u Višnjevcu.



Slika 6. Uređenje vodnog režima kanala Petruš – izvor: arhiva Hrvatskih voda
Figure 6. Regulation of the water regime of the canal Petruš – source: Hrvatske vode archive

Uređenje Poganovačko-kravičkog kanala u Josipovcu radi poboljšanja vodnog režima i sprječavanja poplava. Trasa mu je usmjerena od jugozapada prema sjeveroistoku i presijeca nekoliko izrazitih depresija u kojim su izvedeni parcijalni nasipi. U svom donjem dijelu toka kanal je pod usporom velikih voda Drave te je stoga izgrađen nasip na desnoj obali ukupne duljine 1,1 km. Ušće se nalazi u blizini naselja Josipovac gdje se ulijeva u rukavac Staru Dravu, koji je spojen s rijekom Dravom. U novije vrijeme izvršeno je spajanje Poganovačko-kravičkog kanala s kanalom Crni Fok, tako da dio poplavnih voda može otjecati i trasom Crnog Foka, koji se, kao i Poganovačko-kravički kanal, ulijeva u Staru Dravu kod Višnjevca, samo nešto nizvodnije, te na kraju u r. Dravu. Ovo je značajno za lijevo zaobalje Poganovačko-kravičkog kanala, gdje su prisutni problemi u slivu kanala Selce, naročito u središnjem nizinskom području.



Slika 7. Uređenje Poganovačko-kravičkog kanala u Josipovcu – izvor: arhiva Hrvatskih voda
Figure 7. Regulation of Poganovačko-kravičkog canal in Josipovac – source: Hrvatske vode archive

Zaključak

Sinergija iskustva iz prethodnih uspješnih obrana od poplava, neprestanog ulaganja u poboljšanje postojećih i izgradnja novih vodnih građevina te usavršavanje ljudi koji sudjeluju u obrani od poplava omogućuje uspješno funkcioniranje sustava zaštite od poplava grada Osijeka. Poplave su prirodni fenomeni čije se pojave ne mogu izbjeći, ali poduzimanjem različitih preventivnih mjera rizici poplavlivanja mogu se svesti na prihvatljivu razinu. Iako su financijska ulaganja u sustav obrane od poplave velika, znatno veća je ukupna šteta koju poplava prouzroči. Borba protiv poplava je stalan proces, a priprema se kada do poplave još nije došlo.

Literatura

Službena stranica Hrvatskih voda, URL: <https://www.voda.hr/hr> pristup obavljen 24.06.2019.

Strategija upravljanja vodama

URL: https://www.voda.hr/sites/default/files/dokumenti/strategija_upravljanja_vodama.pdf
pristup obavljen 24.06.2019.

Plan upravljanja vodama za 2019.

URL: https://www.voda.hr/sites/default/files/plan_upravljanja_vodama_za_2019._godinu-usvojeni.pdf
pristup obavljen 25.06.2019

Zakon o vodama („Narodne novine“ br. 153/09, 63/11, 130/11, 56/13, 14/14, 46/18)

Glavni provedbeni plan obrane od poplava, ožujak 2018.

Provedbeni planovi za obranu od poplava BP 34 i BP 15, ožujak 2014.



OSIJEK FLOOD PROTECTION SYSTEM

UDC: 627.51(497.543)

Tomislav Slunjski¹, Marija Šperac²

¹Croatian waters, VMD for small basin "Vuka", Splavarska 2a, 31000 Osijek, Croatia

²Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Faculty of Civil Engineering, Vladimira Preloga 3, 31000 Osijek, Croatia

professional paper

Summary

Flood protection, watercourse regulation and melioration activities in the water catchment area of the Drava and Danube basin have a long and rich tradition due to the fact that man's struggle in this region has lasted for centuries in order to protect the fertile lowland areas from the mountain waters of Krndija, Papuk and Bilogora and high water of the Mura, the Drava and the Danube. The beginnings of the organized water economy in Croatia were precisely tied to these premises by the establishment of «Društva za regulaciju rieke Vuke» in 1876, led by Bishop J. J. Strossmayer. The construction of the first Danube embankments dates back to the 18th century with the aim of protecting the lower part of Baranja from Mohacs to Draž. Adverse meteorological conditions and embankments with inadequate dimensions in the Danube basin have resulted in catastrophic flooding in 1964, 1965, 1966 and 1972. After these floods, and especially after the flood in 1965, significant investments were invested and the intensification of the construction of new embankments and the reconstruction of existing ones in order to protect the vulnerable areas, so today most of the embankments are stronger and higher, with a greater degree of safety for flood protection.

Keywords: flood protection, Danube, Drava, Osijek, Croatia

Monitoring kakvoće voda /
Monitoring of water quality



KAKVOĆA VODE ODVODNOG KANALA KARAŠICA KOD POPOVCA (13. R.KM) U RAZDOBLJU OD 2006. DO 2015. GODINE

UDK: 628.3(497.543) „2006/2015“

**Janja Horvatić^{1*}, Vesna Peršić¹, Aleksandra Kočić¹,
Dora Horvatić², Irella Bogut²**

¹Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za biologiju, Cara Hadrijana 8/A, 31000 Osijek, Hrvatska

²Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Fakultet za odgojne i obrazovne znanosti, Cara Hadrijana 10, 31000 Osijek, Hrvatska

stručni rad

Sažetak

Na području Baranje formirani su brojni vodotoci i kanali čija je glavna uloga odvodnja suvišnih voda s poljoprivrednog zemljišta, a kanal Karašica glavni je odvodni kanal. Stoga su u svrhu određivanja kakvoće vode kanala kod mjesta Popovac (13. r.km) istraženi u razdoblju 2006.-2015. godine režim kisika, organske i hranjive tvari te mikrobiološki pokazatelji, a u 2015. godini makrofitska vegetacija. Količina otopljenog kisika u vodi bila je veća u hladnijem dijelu godine (proljeće i jesen) i značajno se smanjivala ljeti uslijed pojačane mikrobiološke razgradnje organske tvari, uz povećane koncentracije amonij-N. S druge strane, količina nitrata bila je najveća u proljetnim mjesecima, što je pogodovalo razvoju makrofitske vegetacije. Tako je u proljeće 2015. godine bio razvijen submerzni tip vegetacije s 90 % pokrovnosti, dok je tijekom ljeta prevladavala slobodno-plivajuća vrsta *Lemna gibba*, a ukupna pokrovnost makrofita bila je smanjena (40 %). Tijekom 2006. i 2012. godine utvrđene su najveće vrijednosti kemijske i biološke potrošnje kisika. Srednje vrijednosti ukupnog fosfora (3,947-0,666 mgP/L) i ortofosfata (1,194-0,323 mgP/L) su se smanjivale od 2006. do 2015. godine, međutim one su i dalje visoke i podržavaju povećanje eutrofikacije. Kakvoća vode bila je vrlo promjenjiva tijekom pojedinih godina i ovisila je o promjenama klimatskih parametara i jakom antropogenom utjecaju.

Ključne riječi: kakvoća vode, Odvodni kanal Karašica, makrofita, eutrofikacija

Uvod

Kakvoća vode je vrlo promjenjiva jer ovisi o širokom rasponu prirodnih i ljudskih utjecaja. Kakvoća vode danas je u Europi bolja nego prije 30-ak godina, najviše zbog ulaganja u sustave kanalizacije gradskih otpadnih voda. Iako je kakvoća vode poboljšana, opterećenost voda hranjivim tvarima i dalje je problem, a najvažniji pritisci koji utječu na ekološki status rijeka su točkasti, raspršeni izvori onečišćenja i hidromorfološka degradacija (Hering i sur., 2014). Područje Baranje nema prirodno razvijenu hidrografsku mrežu, već su brojni vodotoci i kanali umjetno formirani u cilju odvodnje suvišnih voda s

*jhorvatic@biologija.unios.hr



poljoprivrednog zemljišta. Jedini prirodni vodotok je rječica/potok Karašica, te rukavci starih korita Drave i Dunava. Ukoliko su u površinskim kopnenim vodama povećane vrijednosti biokemijske potrošnje kisika (BPK) i kemijske potrošnje kisika (KPK) zagađene otpade vode opterećene su organskim tvarima (Lee i sur., 2016). Prekomjieran unos dušika i fosfora u vodna tijela uzrokuje povećanje stupnja trofije, što može dovesti do ekoloških promjena koje rezultiraju gubitkom biljnih i životinjskih vrsta. Također, male razlike u vodostaju, te širini i dubini kanala mogu utjecati na koncentraciju hranjivih tvari i razvoj vodene makrofitske vegetacije (Kočić i sur., 2008). Indikatori fekalnog zagađenja su koliformne bakterije, a mogu biti aerobne ili fakultativno anaerobne. Prema otpornosti na temperaturu dijele se na ukupne i fekalne koliformne bakterije (Kuna i sur., 2014). Cilj ovoga rada bio je odrediti kakvoću vode Odvodnog kanala Karašica u Baranji kod mjesta Popovac (13. r.km) na temelju fizikalno-kemijskih svojstava vode (2006.-2015.) i mikrobioloških pokazatelja (2006.-2009.) te u proljeće i ljeto 2015. godine odrediti sastav vodene makrofitske vegetacije.

Materijali i metode

Područje istraživanja

Istraživani lokalitet Odvodnog kanala Karašica kod mjesta Popovac u Baranji nalazi se na 13. r.km (Slika 1). Odlukom Vlade Republike Hrvatske Odvodni kanal Karašica u Baranji svrstan je u Popis voda I. reda, u međudržavne vode i umjetna vodna tijela (Narodne novine, 79/2010). Odvodni kanal Karašica pripada vodnom području rijeke Dunav, području podsliva rijeka Drave i Dunava, ektotipu HR-R_2A, neposredne slivne površine 90,1 km².



Slika 1. Prikaz vodotoka u slivnom području Odvodnog kanala Karašica
Figure 1. Watercourses in the catchment area of the Drainage Canal Karašica



Fizikalno-kemijska svojstva vode

U Odvodnom kanalu Karašica kod Popovca (13. r.km) Hrvatske vode sustavno provode monitoring, odnosno jednom mjesečno uzorkuju površinsku vodu i prate stanje sukladno Zakonu o vodama (NN 66/19). Za utvrđivanje kakvoće vode analizirani su podaci dobiveni od Hrvatskih voda, VGO za Dunav i donju Dravu Osijek za razdoblje 2006.-2015. godine. Pomoću analitičkih metoda za analizu fizikalno kemijskih pokazatelja kakvoće voda mjereni su: pH (HRN ISO 10523:2012), BPK₅ (HRN EN 1899-1:2004), KPK-Mn (HRN ISO 15705:2003), amonijak (HRN ISO 7150-1:1998), nitrati (HRN ISO 7890-3:1998), ukupni dušik (HRN ISO 5663:2001+NO₂-N+NO₃-N), o-fosfati (HRN ISO 6878:2008) i ukupni fosfor (HRN ISO 6878:2008). Kategorije ekološkog stanja na temelju pokazatelja osnovnih fizikalno-kemijskih i kemijskih elemenata kakvoće određene su prema Uredbi o standardu kakvoće voda (NN 66/19), Tablica 1.

Tablica 1. Granične vrijednosti ekološkog stanja za osnovne fizikalno-kemijske pokazatelje – vrijednosti 50-og percentila (NN 66/19, Uredba o standardu kakvoće voda)

Table 1. Borderline values for assessing ecological status according to the fundamental physical and chemical indicators - values of the 50th percentile (NN 66/19, Regulation on water quality standard)

Ekoregija	Kategorija ekološkog stanja	Zakiseljenost	Režim kisika		Hranjive tvari				
		pH	BPK ₅	KPK-Mn	Amonij	Nitrati	Ukupni N	o-fosfati	Ukupni P
Panonska HR-R_2a	Vrlo dobro	7,4 – 8,5	2	2,5	0,1	1	1,4	0,09	0,13
	Dobro	8,5 – 9,0	5	5,5	0,3	2	2,6	0,2	0,3

Mikrobiološka analiza vode

Mikrobiološki pokazatelji određivani su jednom mjesečno u vodi Odvodnog kanala Karašica na mjernoj postaji Popovac u razdoblju od 2006. do 2009. godine, a podatci su također dobiveni od Hrvatskih voda, Vodnogospodarski odjel za Dunav i donju Dravu. Određivan je broj ukupnih koliforma (HRN EN ISO 9608-1:2014), fekalnih koliforma (*HRN EN ISO 9308-1:2000 i ispr. 1:2008) i aerobnih bakterija 22 °C (*HRN EN ISO 6222:2000).

Vodena makrofitska vegetacija

Uzorkovanje makrofitske vegetacije provedeno je u 2015. godini odabirom odsječka obale Odvodnog kanala Karašica ujednačenih ekoloških prilika. Duljina odsječka iznosila je 50 m. Biljke su sakupljane direktno branjem iz vode i grabljama. Proljetno uzorkovanje obavljeno je lipnju, a ljetno u kolovozu 2015. godine. Popisane su sve vrste makrofita i procijenjena je njihova zastupljenost pomoću peterostupanjske skale prema Kohleru (Narodne novine, 73/13, 151/14 i 78/15).

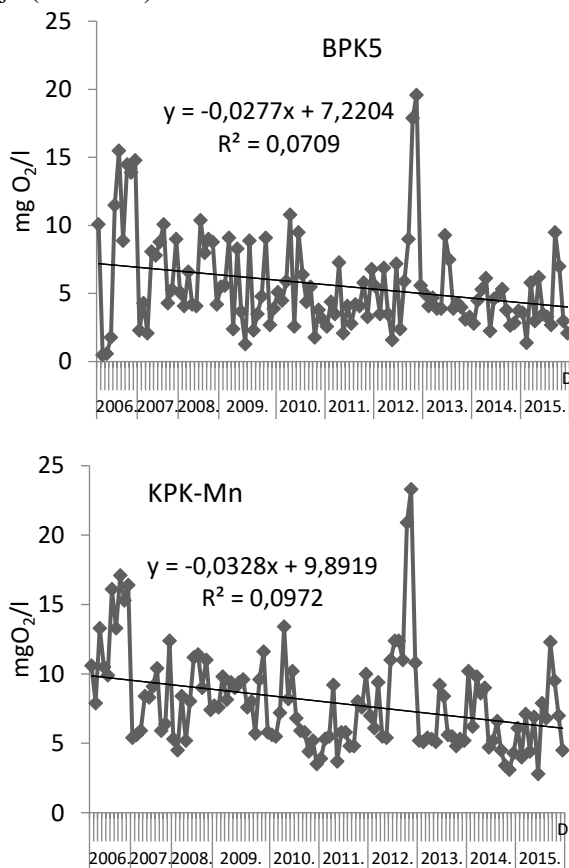
Rezultati i rasprava

Režim kisika i hranjive tvari

Kakvoća vode bila je tijekom istraživanog razdoblja vrlo promjenjiva (Slike 2 i 3, Tablica 3) i ovisila je o promjenama klimatskih parametara, ali i jakom antropogenom utjecaju. Veća



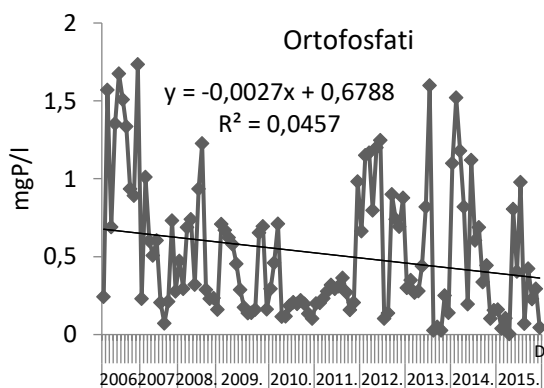
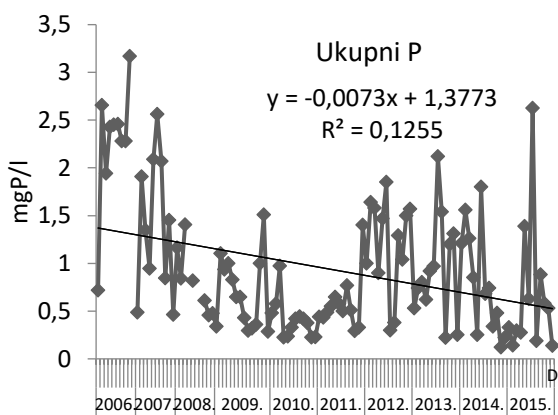
količina otopljenog kisika u vodi izmjerena je u hladnijem dijelu godine i smanjivala se ljeti, a srednja vrijednost zasićenosti vode kisikom bila je najmanja (29,36 %) na početku istraživanog razdoblja (Tablica 3). Prema vrijednostima 50-tog percentila biološke potrošnje kisika (BPK₅, mgO₂/l), dobro ekološko stanje postignuto je u razdoblju 2009.-2011. te 2013.-2015. godine. Prema kemijskoj potrošnji kisika (KPK-Mn, mg O₂/l) dobro ekološko stanje utvrđeno je samo u 2013. godini, dok u ostalim godinama nije postignuto dobro stanje (Tablica 2). Utvrđena je statistički značajna negativna korelacija između otopljenog kisika i KPK-Mn ($r = -0,254$; $p = 0,006$), amonijaka ($r = -0,417$; $p = 0,000$) i organskog dušika ($r = -0,199$; $p = 0,037$). Prema vrijednostima pH (7,4-8,5) voda Odvodnog kanala bila je u neutralnom do blago lužnatom području, a vrijednosti 50-tog percentila za pH ukazuju na vrlo dobro stanje vode u cijelom 10-godišnjem razdoblju (Tablica 2).

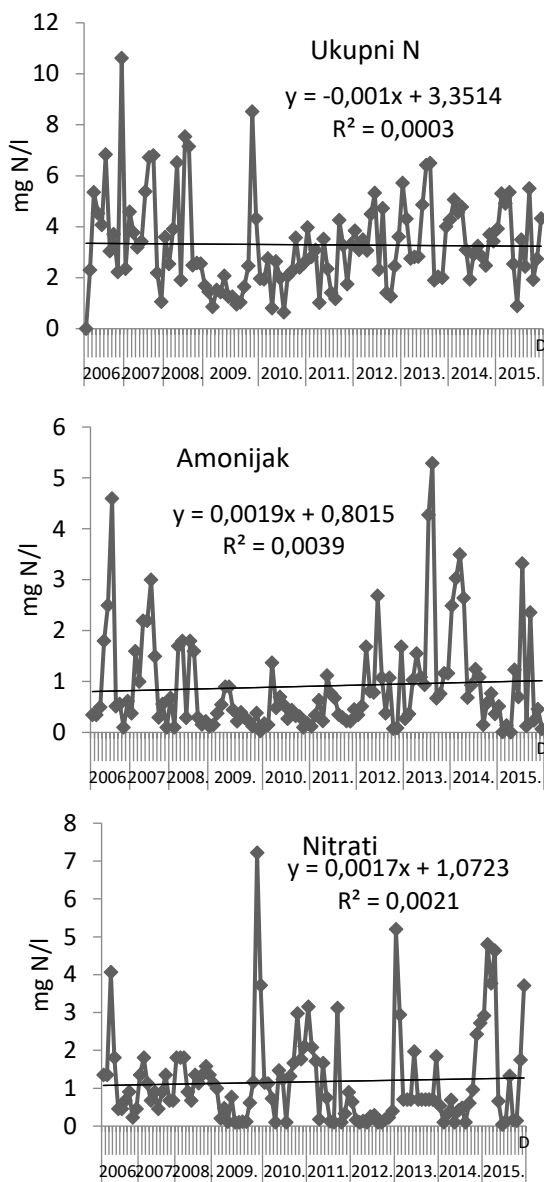


Slika 2. Mjesečne vrijednosti biološke (BPK₅, mg O₂/l) i kemijske potrošnje kisika (KPK-Mn, mg O₂/l) u Odvodnom kanalu Karašica kod Popovca u razdoblju 2006-2015. godine. Crta označava liniju trenda ($P > 0,05$).
Figure 2. Monthly values of biological (BOD₅, mg O₂/l) and chemical oxygen demand (COD-Mn, mg O₂/l) in the Drainage Canal Karašica near Popovac from 2006 to 2015. The line denotes a trend line ($P > 0,05$).



Vrijednosti koncentracije amonijaka u Odvodnom kanalu Karašica kod Popovca prelazile su u razdoblju 2006.-2015. godine dozvoljenu vrijednost 50-tog percentila za ekološku kategoriju dobrog ekološkog stanja (Tablica 1 i 2), a najveća vrijednost (5,29 mg/l) utvrđena je u 2013. godini (Slika 3, Tablica 3). Najviše vrijednosti amonijaka izmjerene su u ljetnim mjesecima (srpanj-kolovoz), što može biti posljedica pojačane bakterijske razgradnje nataložene organske tvari u sedimentu, čemu su pogodovale visoke ljetne temperature. Prema utvrđenim vrijednostima nitrata (Slika 3) i 50-tom percentilu za nitrata (Tablica 2), vrlo dobro ekološko stanje utvrđeno je u razdoblju 2006.-2007. godine, 2009. godine, 2011.-2012. te 2014. godine, a dobro ekološko stanje u 2008. godini, 2010. i 2015. godini. Vrijednosti ukupnog dušika (2,23 do 10,6 mg N/l) i ukupnog fosfora (0,72-3,4 mgP/l) bile su najveće na početku istraživanog razdoblja (Slika 3, Tablica 3). Prema graničnim vrijednostima ekološkog stanja za ukupni dušik (NN 66/19) dobro ekološko stanje bilo je u 2009. i 2010. godini, dok u ostalim istraživanim godinama ekološko stanje nije bilo dobro.





Slika 3. Mjesečne vrijednosti ukupnog fosfora, ortofosfata (mgP/l), ukupnog dušika, amonijaka i nitrata (mgN/l) i u Odvodnom kanalu Karašica (Popovac) u razdoblju 2006.-2010. godine. Crta označava liniju trenda ($P > 0,05$).

Figure 3. Monthly values of total phosphorus, orthophosphate (mg P/l), total nitrogen, ammonia, and nitrate (mg N/l) concentrations in the Drainage Canal Karašica near Popovac from 2006 to 2015. The line denotes a trend line ($P > 0.05$).



Tablica 2. Vrijednosti 50 % percentila za procjenu ekološkog stanja kanala Karašica kod Popovca prema osnovnim fizikalno kemijskim pokazateljima u razdoblju 2006.-2015. godine
Table 2. Values of the 50th percentile for assessing the ecological status of the Drainage Canal Karašica near Popovac according to the fundamental physical and chemical indicators in the period 2006-2015

God.	pH	Režim kisika		Hranjive tvari				
		BPK ₅	KPK-Mn	Amonij	Nitrati	Ukupni N	o-fosfati	Ukupni P
		mgO ₂ /l		mg N/l			mgP/l	
2006.	7,85	10,8	13,30	0,54	0,791	3,894	1,345	2,439
2007.	7,57	6,55	7,35	1,25	0,904	3,597	0,393	1,399
2008.	7,76	5,85	8,22	0,49	1,356	3,086	0,397	1,004
2009.	7,58	4,80	9,00	0,38	1,356	1,45	0,455	0,646
2010.	7,81	4,50	5,80	0,32	1,32	2,254	0,198	0,374
2011.	7,72	4,11	5,65	0,35	0,823	2,955	0,275	0,505
2012.	7,63	5,75	10,90	0,80	0,167	3,297	0,838	1,38
2013.	7,61	4,05	5,30	1,062	2,454	3,4195	0,275	0,861
2014.	7,71	4,14	5,70	1,009	0,575	3,338	0,647	0,71
2015.	8,00	3,40	6,85	0,458	1,54	3,705	0,228	0,428

Tablica 3. Minimalne, maksimalne i srednje vrijednosti fizikalnih i kemijskih parametara vode Odvodnog kanala Karašica kod Popovca u razdoblju 2006.-2015. godine
Table 3. Minimum, maximum and average values of the physical and chemical water parameters of the Drainage Canal Karašica near Popovac in the period 2006-2015

Godina	2006.	2007.	2008.	2009.	2010.	2011.	2012.	2013.	2014.	2015.
Temp. vode, °C	4,2-28,3 (17,13)	3,3-24,6 (14,47)	5-23,2 (15,12)	3,6-21,8 (15,431)	1-25,1 (14,338)	0,8-22,2 (11,972)	4,1-23,5 (15,125)	3,3-27,2 (15,8)	6,9-24 (16,15)	3,2-26,9 (13,483)
O ₂ (mgO ₂ /l)	1-8,2 (2,84)	2,7-8,4 (5,53)	3-13,3 (7,92)	3,2-9 (5,162)	2,4-14 (8,069)	2,9-11,6 (7,508)	2,5-8,9 (5,475)	2,2-8,5 (4,2)	1,5-9,3 (4,39)	1,9-11,8 (7,55)
Zasićenje O ₂ (%)	10,8-81,3	28,6-73,9	32,57-113	33,5-100,9	25,9-124,7	29,6-97,8	22,5-90,5	22,3-71,6	17,3-76,4	21,7-94,7
BPK ₅ (mgO ₂ /l)	0,5-15,5	2,1-10,1	4,1-10,4	1,3-9,1	1,8-10,8	2,1-7,3	1,6-19,6	3,1-9,3	2,27-14	1,4-9,5
KPK-Mn (mgO ₂ /l)	7,9-17,1	5,4-12,4	4,5-11,4	5,7-11,6	3,5-13,4	3,7-10	5,4-23,3	4,8-9,2	3,1-10,2	2,8-12,3
Amonij (mg N/l)	0,1-4,6	0,1-3,0	0,1-1,8	0,12-0,9	0,03-1,37	0,12-1,12	0,08-2,69	0,27-5,29	1,15-3,5	0,01-3,32
Nitrati (mg N/l)	0,23-4,07	0,45-1,81	0,68-1,81	0,1-7,224	0,1-3,718	0,1-3,16	0,1-0,642	0,70-5,19	0,1-2,72	0,04-4,8
Ukupni N (mg/l)	2,23-10,6	1,058-6,8	1,91-7,54	0,86-8,51	0,65-4,33	1,02-4,26	1,28-5,33	1,90-6,48	1,94-5,06	0,89-5,51
o-fosfati (mg P/l)	0,24-1,74	0,07-1,01	0,23-1,23	0,14-0,71	0,1-0,71	0,16-0,98	0,1-1,25	0,28-1,6	0,1-1,52	0,04-0,98
Ukupni P (mgP/l)	0,72-3,4	0,46-2,56	0,46-7,86	0,29-1,51	0,23-0,97	0,29-1,4	0,3-1,85	0,22-2,12	0,12-1,8	0,14-2,62



Vrijednosti ortofosfata i ukupnog fosfora u cijelom su 10-godišnjem razdoblju (osim ortofosfata u 2010. godini) višestruko prelazile granice dobrog ekološkog stanja (Uredba o standardu kakvoće voda, NN 96/19), ali su se od 2006. prema 2015. godini smanjivale, što pokazuju i linije trenda (Slika 3). Smanjenje hranjivih tvari vjerojatno je posljedica boljeg pročišćavanja otpadnih voda u Belom Manastiru nakon izgradnje uređaja za pročišćavanje. Međutim, izmjerene vrijednosti ortofosfata i ukupnog fosfora (Slika 3, Tablica 3) ukazuju da je onečišćenje i dalje prisutno i pokazatelj su eutrofikacije.

Mikrobiološka analiza vode

Mikrobiološko opterećenje Odvodnog kanala Karašica kod Popovca se smanjivalo od 2006. prema 2009. godini (Tablica 4), što se također može pripisati uvođenju 2. stupnja pročišćavanja komunalnih otpadnih voda grada Belog Manastira. Međutim, broj ukupnih koliforma i fekalnih koliforma dostizao je u vodi kanala Karašica vrijednost od 160 000/100 ml (Tablica 4). Otpadne vode moraju nakon pročišćavanja postići odgovarajući stupanj pročišćavanja s obzirom na mikrobiološke pokazatelje, odnosno ne smiju prelaziti granične vrijednosti od 10 000/100 ml koliformnih bakterija i 2000/100 ml koliformnih bakterija fekalnog podrijetla da bi mogle biti ispuštene u površinske vode (Pravilnik o graničnim vrijednostima opasnih i drugih otpadnih tvari u otpadnim vodama, NN 94/2008). Fekalni koliformi indikatori su fekalnog onečišćenja i povezani su s povećanim rizikom za zdravlje ljudi kada se nalaze u većim koncentracijama u vodama koje se koriste za rekreaciju, navodnjavanje, preradu poljoprivrednih proizvoda, ribarstvo i upotrebu u domaćinstvima (World health statistics, 2014).

Tablica 4. Minimalne, maksimalne i srednje vrijednosti ukupnog broja koliformnih bakterija i fekalnih koliforma u Odvodnom kanalu Karašica kod Popovca u razdoblju 2006.-2009. godine

Table 4. Minimum, maximum, and average values of the total coliforms and fecal coliforms in the Drainage Canal Karašica near Popovac in the period 2006-2009

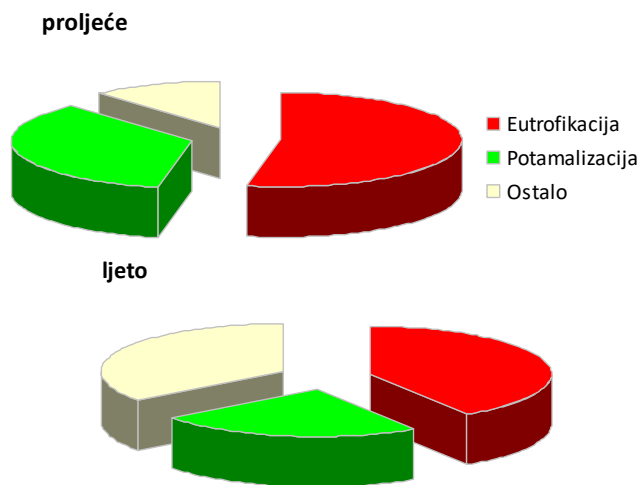
	2006.	2007.	2008.	2009.
Ukupni koliformi (CFU/100 ml)	0-160 000 (51 128)	79-160 000 (22 407,9)	110-54 000 (15 841)	1600-35 000 (8 933,3)
Broj fekalnih koliforma (CFU/100 ml)	0-160 000 (23 208)	27-160 000 (17 173,7)	79-17 000 (2 829,9)	110-11 000 (8 933,3)
Broj aerobnih bakterija 22 °C (CFU/ml 22 °C)	7 860-43 530 (28 384)	310-39 040 (10 421)	1020-19 850 (7 110)	1 840-19 280 (9 693,3)

Vodena makrofitska vegetacija

U proljeće i ljeto 2015. godine razvijena je vegetacija eutrofnih stajaćica koja ne odgovara prirodnoj vegetaciji nizinskih tekućica. U proljeće je utvrđena vrlo velika ukupnu pokrovnost makrofita (90 %), a dominirao je submerzni tip vegetacije koji se tijekom



vegetacijske sezone počinje prvi razvijati. Prevladavala je submerzna vrsta *Potamogeton pectinatus*. S nešto manjom pokrovnošću pojavljivale su se vrste *Ceratophyllum demersum*, *Potamogeton crispus* i *Sagittaria sagittifolia*. U površinskom sloju s malom pokrovnošću pojavljivale su se vrste *Lemna minor* i *Lemna gibba*. Tijekom ljeta značajno je smanjena ukupna pokrovnost makrofita (40 %). Prevladavala je slobodno plivajuća vrsta *L. gibba*, a u submerznom sloju zabilježene su vrste *C. demersum*, *P. pectinatus* i *P. crispus* koje su se pojavljivale rijetko. Iako je broj pokazatelja eutrofikacije tijekom ljeta bio veći (57 %), nego u proljeće (33 %), ukupna je pokrovnost bila tijekom ljeta manja (41 %) nego u proljeće (53 %). Pokazatelji poremećaja ukazuju na procese koji prevladavaju na staništu, a prikazani su kao udio broja i pokrovnosti prisutnih pokazatelja eutrofikacije i potamalizacije (pokazatelji usporenja toka) u ukupnom broju i pokrovnosti svih akvatičkih vrsta tijekom proljeća i ljeta. Odnos pokazatelja poremećaja pokazuje da je potamalizacija, odnosno usporenje toka, najvažniji poremećaj na staništu. Broj vrsta pokazatelja potamalizacije (proljeće 44 %, ljeta 28 %) i njihova učestalost (proljeće 35 %, ljeta 23 %) u odnosu na ukupan broj vrsta opada tijekom ljeta (Slika 4).



Slika 4. Prikaz udjela učestalosti (%) pokazatelja eutrofikacije i potamalizacije tijekom proljeća i ljeta 2015. godine u Odvodnom kanalu Karašica kod Popovca

Figure 4. Frequency (%) distribution of eutrophication indicators and potamalization during spring and summer of 2015 in the Drainage Canal Karašica near Popovac

Zaključci

Kakvoća vode u istraživanom razdoblju ovisila je o promjenama klimatskih parametara i jakom antropogenom utjecaju. Količina organskih i anorganskih tvari kao i mikrobioloških



pokazatelja imala je najčešće sezonalni karakter, a dijelom je bila odraz fluktuacija vodostaja, odnosno protoka vode u kanalu. Submerzna vegetacije bila je razvijena u proljeće s velikom pokrovnošću, a tijekom ljeta prevladavala slobodno-plivajuća vegetacija, a pokrovnost je bila smanjena.

Prema količini hranjivih tvari (spojevi dušika i fosfora), kao i kemijskoj potrošnji kisika ekološko stanje kanala Karašica kod Popovca u razdoblju 2006.-2015. godine nije bilo dobro. Vrijednosti ortofosfata i ukupnog fosfora su se smanjivale tijekom 10-godišnjeg razdoblja, ali su i dalje bile visoke i pokazatelj su eutrofikacije. Zbog sve izraženijih klimatskih promjena i potrebe za navodnjavanjem važno je pratiti stanje kakvoće vode na cijelom toku Odvodnog kanala Karašica.

Literatura

- Hering, S. V., Spielman, S. R., Lewis, G. S. (2014): Moderated, Water-Based, Condensational Particle Growth in a Laminar Flow. *Aerosol Science and Technology* 48(4), 401–408.
- Kočić, A., Hengl, T., Horvatić, J. (2008): Water nutrient concentrations in channels in relation to occurrence of aquatic plants: a case study in eastern Croatia. *Hydrobiologia* 603 (1), 253-266.
- Kuna, E., Krpan, Lj., Palijan, G. (2014): Dinamika broja koliformnih bakterija u poplavnom području Kopački rit. Hrvatske vode: *časopis za vodno gospodarstvo* 22 (88), 89-96.
- Lee, J., Lee, S., Yu, S., Rhew, D. (2016): Relationships between water quality parameters in rivers and lakes: BOD5, COD, NBOPs, and TOC. *Environmental Monitoring and Assessment* 188 (252), 1-8.



WATER QUALITY OF THE DRAINAGE CANAL KARAŠICA NEAR POPOVAC (13TH R. KM): A TEN-YEAR ANALYSIS (2006-2015)

UDC: 628.3(497.543) „2006/2015“

**Janja Horvatić¹, Vesna Peršić¹, Aleksandra Kočić¹,
Dora Horvatić², Irella Bogut²**

¹Josip Juraj Strossmayer University in Osijek, Department of Biology, Cara Hadrijana 8/A, HR-31000 Osijek, Croatia

²Josip Juraj Strossmayer University in Osijek, Faculty of Education, Cara Hadrijana 10, HR-31000 Osijek, Croatia

professional paper

Summary

The primary function of the drainage canal Karašica in Baranja is to drain surplus runoff waters from the surrounding agricultural land. A ten-year analysis (2006-2015) of the variations on water quality parameters (oxygen, organic matter, the nutrient regime, microbiological indicators, macrophyte vegetation) was conducted in the canal at the site Popovac (13th r.km). The amount of dissolved oxygen in the water was higher in the colder part of the year and decreased significantly in the summer due to intensified microbiological degradation of organic matter and increased ammonium-N concentration. The amount of nitrate was the highest in the spring months, favoring the development of macrophyte vegetation. Thus, in the spring of 2015, a submerged vegetation type with 90% coverage was developed, while the free-floating *Lemna gibba* prevailed during the summer when the overall coverage of the macrophytes was reduced (40%). During 2006 and 2012, the highest values of chemical and biological oxygen consumption were determined. The mean values of total phosphorus (3.947-0.666 mg/L) and orthophosphates (1.194-0.323 mg/L) have decreased from 2006 to 2015 but remained high indicating eutrophication. Water quality was variable over the years and was dependent on the changes in climate parameters as well as strong anthropogenic impacts.

Keywords: water quality, Drainage canal Karašica, macrophytes, eutrophication



UTJECAJ POLJOPRIVREDNIH I KOMUNALNIH OTPADNIH VODA NA RAST VODENE LEĆE (*LEMNA MINOR* L.)

UDK: 628.3(497.543)

Dora Horvatić^{1*}, Vesna Peršić², Janja Horvatić², Martina Varga²

¹Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Fakultet za odgojne i obrazovne znanosti, Cara Hadrijana 10, 31000 Osijek, Hrvatska

²Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za biologiju, Cara Hadrijana 8/A, 31000 Osijek, Hrvatska

stručni rad

Sažetak

Poljoprivreda i urbanizacija značajno utječu na kvalitetu površinskih voda. Drenažni kanal Karašica u Baranji glavni je prijemnik slivnih voda poljoprivrednog područja i komunalnih otpadnih voda, a unos raznih onečišćujućih tvari u ovaj vodotok ovisi o sezonskim promjenama klimatskih parametara. Tijekom jedne godine, svaki mjesec su na dvije postaje (S1 – pod utjecajem poljoprivrednih voda i S2 – pod utjecajem komunalnih otpadnih voda) uzimani uzorci vode za laboratorijske analize hranjivih tvari, pesticida, bakterijske kontaminacije i izvođenje Lemna testa za istraživanje utjecaja onečišćenja na rast vodene leće (*Lemna minor* L.). Na postaji S2 Odvodnog kanala Karašica utvrđene su manje srednje vrijednosti otopljenog kisika, a istodobno veće vrijednosti koncentracije hranjivih tvari, organoklorovih pesticida, fekalnih koliforma i bakterije *Escherichia coli*, nego na postaji S1. S druge strane, vrijednosti organoklorovih pesticida i njihovih produkata razgradnje bili su viši na postaji S1. Fizikalno-kemijske karakteristike uzoraka vode s ove postaje pokazale su se stresnim za rast *L. minor* i dobro su korelirale s biomarkerima, kao što su sadržaj karotenoida i klorofila te peroksidacija lipida.

Ključne riječi: kakvoća vode, Odvodni kanal Karašica, Lemna-test, inhibicija rasta

Uvod

Odvodni kanal Karašica u Baranji glavni je prijemnik slivnih voda poljoprivrednog područja i komunalnih otpadnih voda koje utječu na kvalitetu vode kanala. U slivnom području Odvodnog kanala Karašica poljoprivredne površine zauzimaju najveću površinu (CORINE Land Cover Hrvatska, 2006) i sve se više šire zbog rastućih potreba za proizvodnjom hrane, što dovodi do povećanog pritiska na okoliš. Ako u relativno kratkom vremenu padnu velike količine oborina, može uslijed ispiranja zemljišta i pojačanog pritiska na kanalizacijski sustav doći do pojačanog mikrobiološkog opterećenja vodotoka (Rio i sur., 2017). Za održavanje stabilnih ekoloških uvjeta u stajaćim i sporo tekućim kopnenim vodama makrofiti imaju važnu ulogu. Makrofiti su glavna skupina primarnih proizvođača i nalaze se pri dnu hranidbenih lanaca u vodenim ekosustavima pa bilo kakvi

*dora.horvatic@gmail.com



negativni učinci na makrofitskoj vegetaciji mogu narušiti funkcionalnost vodenih ekosustava. Među njima, akvatični makrofiti koji pripadaju porodici *Lemnaceae* značajni su eksperimentalni modelni organizmi iz nekoliko razloga: jednostavne su građe, vrlo su male biljke, imaju visok stupanj homogenosti te se lako uzgajaju u kulturama. Zbog visoke stope rasta (vrijeme udvostručenja 2-4 dana) i visokog kapaciteta akumulacije vrlo su osjetljive na promjene hranjivih i toksičnih tvari (Varga i sur., 2019; Radić i sur., 2010). Stoga je za dobivanje potpunije slike kvalitete vode na istraživanim postajama Odvodnog kanala Karašica korišten Lemna test, kao jedan od najviše korištenih standardnih testova toksičnosti. Cilj ovog rada bio je istražiti utjecaj prisutnih hranjivih i onečišćujućih tvari u vodi iz okoliša na rast vodene leće (*L. minor* L.) u eksperimentalnim uvjetima.

Materijali i metode

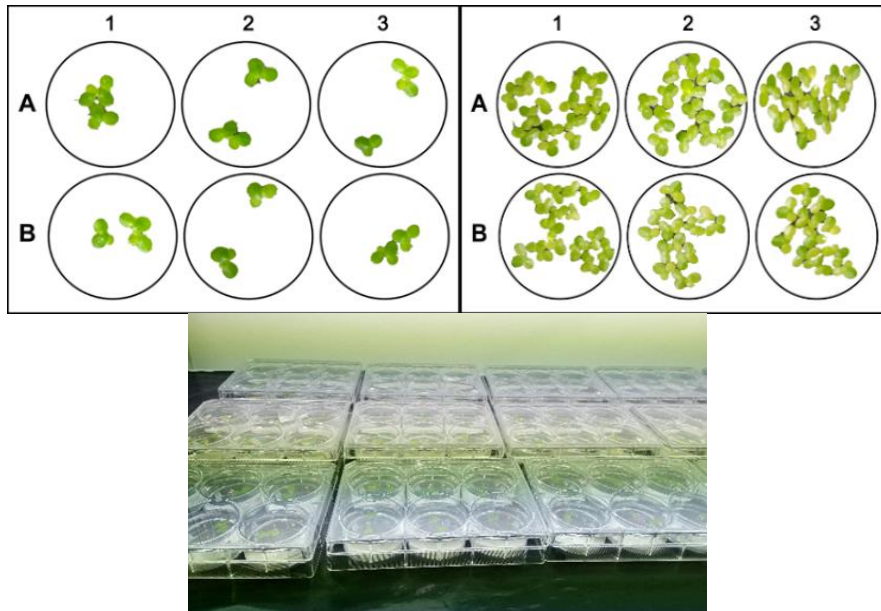
Uzorci vode uzimani su u Odvodnom kanalu Karašica na postaji S1 kod mjesta Šumarina (r.km 22+632) i postaji S2 između Belog Manastira i Branjinog Vrha (r.km 19+763). Uzorci vode uzimani su jednom mjesečno tijekom 2015. te u siječnju i veljači 2016. godine na vertikali sa sredine kanala, uzvodno s mosta na cesti pomoću boce za uzorkovanje po Van Dorn-u volumena 2,2 l. Koncentracija otopljenog kisika mjerena je na terenu pomoću prijenosnog multimetra WTW Multi 340i (Wissenschaftlich-Technische Werkstätten, Weilheim, Njemačka). Mjerenje koncentracije amonijevih ($\text{NH}_4\text{-N}$), nitritnih ($\text{NO}_2\text{-N}$) i nitratnih ($\text{NO}_3\text{-N}$) iona, organskog dušika (Kjeldahl-N), ukupnog dušika i ukupnog fosfora obavljeno je u Ekološkom laboratoriju Vodovoda d. d. Osijek prema standardnim metodama. Uzorci vode za analizu mikrobioloških pokazatelja i pesticida, kao i za Lemna test uzimani su u svibnju, rujnu i studenom 2015. te veljači 2016. godine. Ukupni organoklorovi pesticidi (OCP) određeni su prema metodi HRN EN ISO 6468:2002; fekalni koliformi prema HRN EN ISO 9308-1 i *Escherichia coli* prema metodi MBV 020 REV 4, a sve su analize napravljene u Zavodu za javno zdravstvo Osječko-baranjske županije.

Mala vodena leća, *L. minor* uzorkovana je u drenažnim kanalima istočne Hrvatske. Prilikom uvođenja vodene leće u kulturu *in vitro* 2006. godine, biljke su sterilizirane etanolom i živinim kloridom prema Krajncić i Devidé (1980) i dalje kultivirane u sterilnim uvjetima u Laboratoriju za ekofiziologiju biljaka Odjela za biologiju, Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku. Za dugotrajnu kultivaciju vodene leće korištena je Pirson-Seidel hranjiva otopina (Pirson i Seidel, 1950), a za eksperiment hranjiva podloga po Steinberg-u (1946). Za određivanje utjecaja vode s istraživanih postaja uzgojena je jedna supkultura zdrave kolonije u 11 hranjive otopine po Steinberg-u (1946) u tikvici od 3 l. Nakon 14 dana nova supkultura dobivena je prebacivanjem 30 zdravih kolonija u novu tikvicu od 3 l.

Za potrebe eksperimenta, 2-3 kolonije vodene leće su nasađivane u jažice plastičnih komorica (Jet Bio-Filtration) volumena 15 ml (Slika 1), u koje je prethodno dodano po 10 ml uzorkovane vode. Također su 2-3 kolonije vodene leće prebačene u komorice s



hranjivom otopinom po Steinbergu (1946), koje je služila kao kontrola. Lemna-test proveden je u uzgojnoj komori u kontroliranim uvjetima temperature (25 ± 1 °C) i osvjetljenja (kontinuirana svjetlost intenziteta $70 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$, Philips TL-D Fluo cijevi 36 W, hladno dnevno svjetlo). U Lemna-testu određivana je svježa masa biljaka (OECD, 2006), koncentracija proteina (Bradford, 1976), koncentracije fotosintetskih pigmenata prema Lichtenthaler-u (1987) i količina malondialdehida (MDA) prema Heath i Packer (1968).



Slika 1. Kultivacija *L. minor* u komoricama sa 6 jažica tijekom eksperimenta
Figure 1. Cultivation of *L. minor* in 6 well plates during the experiment

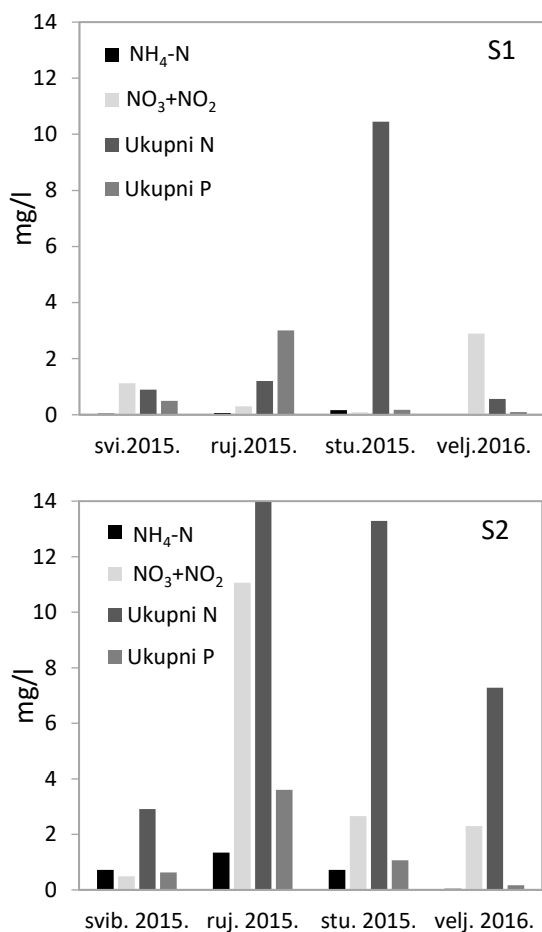
Rezultati i rasprava

Fizikalno-kemijska svojstva vode i mikrobiološki pokazatelji

Najvažniji klimatski elementi koji su utjecali na vodni režim Odvodnog kanala Karašica u istraživanom razdoblju su temperatura i padaline. Dva maksimuma oborina zabilježena su u svibnju (126,7 mm) i listopadu (128,4 mm) 2015. godine i uzrokovale su pojačano ispiranje hranjivih i onečišćujućih tvari s poljoprivrednih površina, posebno dušika i organoklorovih pesticida u studenom 2015. godine (slike 2 i 3A). Količina hranjivih tvari u vodotocima može varirati tijekom vremena i često je pod različitim utjecajima, bilo



autohtonog ili alohtonog podrijetla (Ahearn i sur., 2005). Tako su oborine u svibnju 2015. godine razrijedile hranjive tvari u Odvodnom kanalu Karašica, koje su tada imale najmanje vrijednosti u odnosu na ostale mjesece (slika 2), a veća količina hranjivih tvari utvrđena je na postaji S2. U proljetnim mjesecima hranjive tvari (spojevi dušika i fosfora) se pojačano troše za razvoj fitoplanktona i vodene makrofitske vegetacije.



Slika 2. Koncentracija nutrijenata (NH₄-N, NO₃+NO₂, ukupni N i ukupni P) u vodi s postaja S1 i S2 u svibnju, rujnu i studenom 2015. te veljači 2016. godine.

Figure 2. Concentration of nutrients (NH₄-N, NO₃+NO₂, total N and total P) in water at sites S1 and S2 in May, September and November 2015 and February 2016.



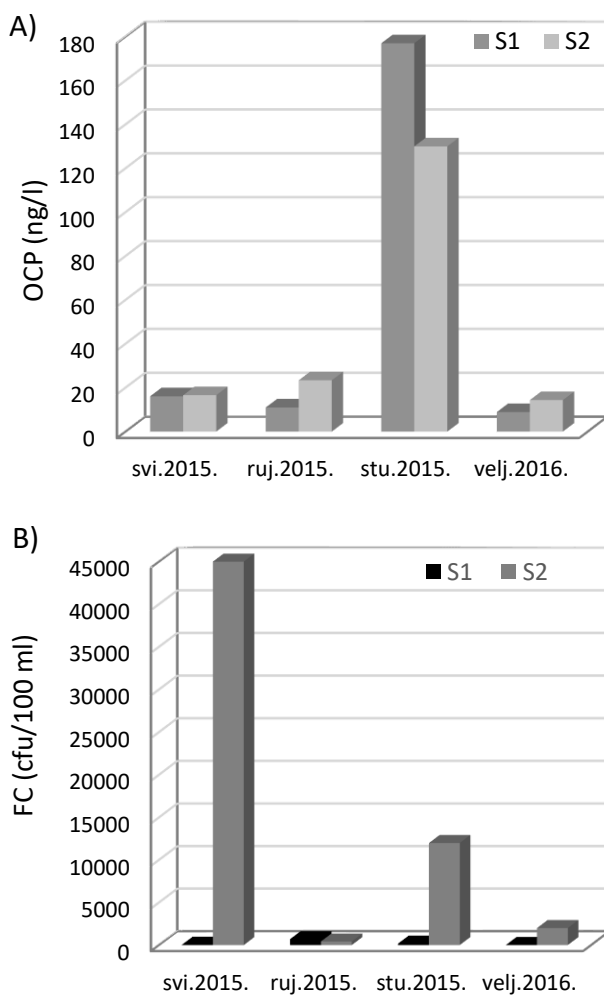
Antropogeni utjecaj i način korištenja zemljišta najvjerojatnije su odgovorni za promjene u kvaliteti vode Odvodnog kanala Karašica, što potvrđuju veće količine hranjivih tvari (Slika 2, Tablica 1), fekalnih koliforma i bakterije *E. coli* (Slika 3B, Tablica 1) na postaji S2 nizvodno od ispusta komunalnih otpadnih voda, nego na postaji S1. Na postaji S2 izmjerena je u kolovozu 2015. godine najveća koncentracija (4,512 mg/l) ukupnog fosfora (Tablica 1). Prema dobivenim rezultatima prisutnih hranjivih tvari, na postaji prije ispusta komunalnih otpadnih voda (S1) postignuto je dobro stanje vode, dok su na postaji nakon ispusta otpadnih voda (S2) koncentracije $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{+NO}_2\text{-N}$ i ukupnog N bile višestruko povećane (Tablica 1, Slika 2).

Tablica 1. Minimalne, maksimalne i srednje vrijednosti fizikalno-kemijskih parametara, kao i fekalnih koliforma te vrste *Escherichia coli* tijekom 20015-16. godine na postajama S1 i S2 Odvodnog kanala Karašica

Table 1. Minimal, maximal and average values of physical and chemical parameters as well as fecal coliforms and *Escherichia coli* during 2015-2016 at Sites S1 and S2 at the Karašica Drainage Canal

Parametri	Postaja S1	Postaja S2
Otopljeni kisik (mg/l)	0,95-6,67 (3,19)	0,85-4,29 (2,108)
Amonijak (mg N/l)	0,01-0,739 (0,119)	0,035-3,789 (1,177)
Nitrati (mg N/l)	0,027-6,369 (1,687)	0,003-14,087 (4,141)
Nitriti (mg N/l)	0,002-0,066 (0,022)	0,002-0,813 (0,132)
Kjeldahl N (mg N/l)	0,28-10,36 (1,781)	0,28-10,64 (3,664)
Ukupni N (mg N/l)	0,28-10,45 (2,745)	0,28-13,97 (6,417)
Ukupni P (mg P/l)	0,094-3,01 (0,734)	0,169-4,512 (1,477)
Fekalni koliformi (cfu/100 ml)	20-700 (238)	420-45000 (14855)
<i>Escherichia coli</i>	5-180 (69)	270-40000 (12718)

Iako se radi o vodotoku koji kao prijemnik oborinskih i komunalnih otpadnih voda ima svrhu odvodnje, izuzetno velike vrijednosti fekalnih koliforma (45000 cfu/100 ml u svibnju; 12000 cfu/100 ml u studenom) i *E. coli* (40000 cfu/100 ml u svibnju; 8600 cfu/100 ml u studenom) na postaji S2 (Slika 3 B, Tablica 1), koja se nalazi 1000 m nizvodno od ispusta komunalnih otpadnih voda ukazuju na neefikasno pročišćavanje komunalnih otpadnih voda Belog Manastira. Povišene koncentracije OCP-a u Odvodnom kanalu Karašica u svibnju i studenom 2015. godine (Slika 3 A) direktna su posljedica ispiranja pesticida s poljoprivrednih površina nakon jesenskih oborina. Organoklorovi spojevi kojima pripadaju organoklorovi pesticidi pripadaju skupini poznatoj kao postojana organska onečišćenja (POPs –*persistent organic pollutants*). Rasprostranjeni su i postojani u okolišu i akumuliraju se u hranidbenom lancu.



Slika 3. (A) Koncentracija organoklorovih pesticida (OCP) i (B) broj fekalnih koliforma (FC) u vodi postaja S1 i S2 u svibnju, rujnu i studenom 2015. te veljači 2016. godine

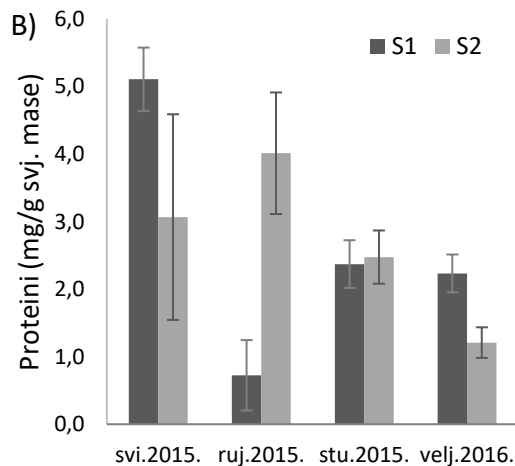
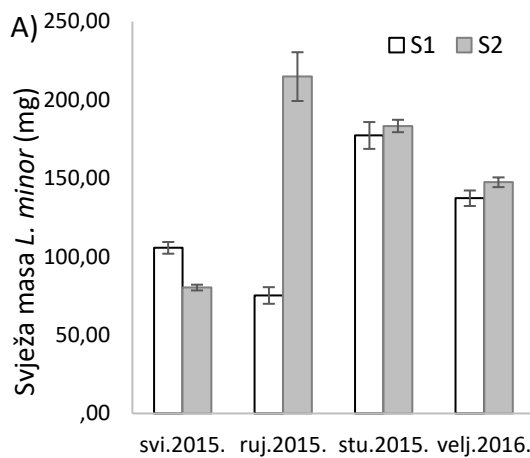
Figure 3. (A) Concentration of organochlorine pesticides (OCP) and (B) the number of fecal coliforms (FC) in water at sites S1 and S2 in May, September and November 2015 and February 2016

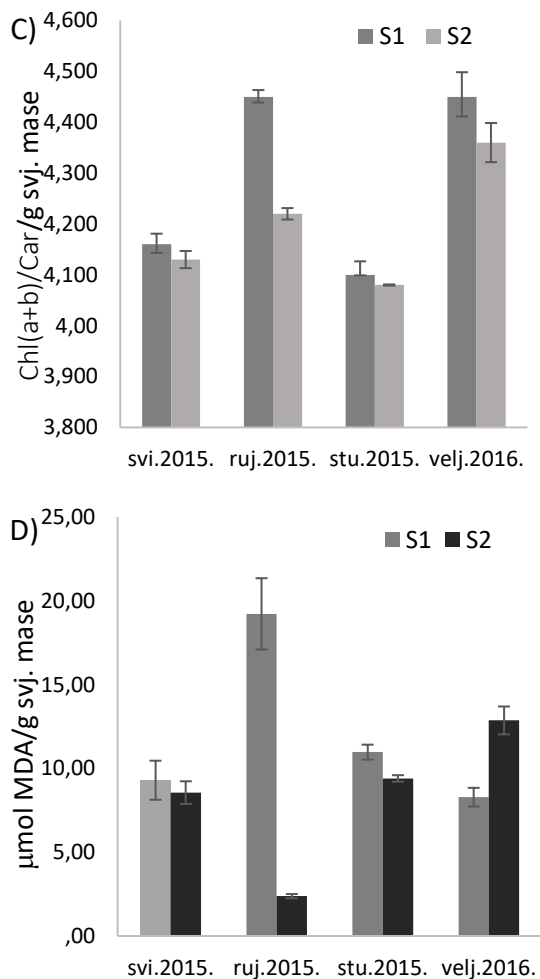
Lemna-test

Prirast broja biljaka i ukupna svježa masa biljaka u Lemna-testu važni su pokazatelji utjecaja onečišćenja u okolišu, budući da vodena leća reagira na različite kemikalije



prisutne u vodi iz okoliša (Radić i sur., 2010). Utvrđeno smanjenje svježe mase vodene leće u istraživanim uzorcima iz Odvodnog kanala Karašica posljedica je manjih koncentracija nutrijenata u vodi u odnosu na kontrolni Steinberg-ov medij, ali i negativnog utjecaja prisutnih onečišćujućih tvari u vodi. Stoga su veće koncentracije hranjivih tvari, prisutnih u vodi s postaje S2 (Slika 2) omogućile najčešće veću svježnu masu i veću koncentraciju proteina *L. minor* u eksperimentalnim uvjetima (Slike 4 A i B).





Slika 4. Srednja vrijednost i standardna devijacija (A) svježe mase (mg); (B) koncentracije proteina (mg/g svježe mase); (C) omjera Chl(a+b)/Car i (D) MDA (µmol/g svježe mase) *L. minor* raste u uzorcima vode iz Odvodnog kanala Karašica uzetih u svibnju, rujnu i studenom 2015. te veljači 2016. godine

Figure 4. Average values and standard deviations of (A) fresh weight (mg); (B) protein concentration (mg/g of FW); (C) Chl(a+b)/Car ratio and (D) MDA (µmol/g FW) of *L. minor* grown in the water samples from the Karašica Drainage Canal in May, September and November 2015 and February 2016



Povećana biomasa *L. minor* dovodi do razrjeđenja prisutnih toksikanata i smanjenja toksičnog učinka, što je potvrdila i najmanja koncentracija MDA (Slika 4 D) u rujnu 2015. na postaji S2. Istovremeno, zbog niske razine nutrijenata na postaji S1 (Slika 2 A) utvrđena je manja biomasa i koncentracija proteina *L. minor*, uslijed čega je povećana toksičnost prisutnih onečišćujućih tvari zbog dodatnog stresa prouzrokovanog manjkom nutrijenata. Prema tome, niske razine hranjivih tvari u rujnu, posebno dušika i visoke razine zagađivala na postaji S1 uvjetovali su stres u *L. minor* indukcijom lipidne peroksidacije (Slika 4 D), manjom koncentracijom ukupnih proteina (Slika 4 B), većim omjerom klorofil(a+b)/karotenoidi (Chl(a+b)/Car), Slika 4 C i manjom svježom masom biljaka (Slika 4 A).

Zaključak

Odvodni kanal Karašica u Baranji glavni je prijemnik slivnih voda poljoprivrednog područja i komunalnih otpadnih voda, a unos raznih onečišćujućih tvari u ovaj vodotok ovisi o sezonskim promjenama klimatskih parametara. Veće količine hranjivih tvari u vodi s postaje S2 Odvodnog kanala Karašica, nizvodno od ispusta komunalnih otpadnih voda), omogućile su bolji rast, odnosno veću svježiju masu i koncentraciju proteina *L. minor* u eksperimentalnim uvjetima u odnosu na postaju S1. Povećana biomasa *L. minor* dovela je do razrjeđenja prisutnih toksikanata i smanjenja toksičnog učinka, što je potvrdila i najmanja koncentracija malondialdehida. Zbog ispiranja pesticida s poljoprivrednih površina vrijednosti organoklorovih pesticida bile su veće na postaji S1. Prisutne hranjive i onečišćujuće tvari u vodi iz okoliša utjecale su na rast vodene leće *L. minor* u eksperimentalnim uvjetima.

Literatura

- Ahearn, D. S., Sheibley, R. W., Dahlgrena R. A., Anderson, M., Johnson J., Tate, K. W. (2005): Land use and land cover influence on water quality in the last free-flowing river draining the western Sierra Nevada, California. *Journal of Hydrology* 313: 234–247.
- Bradford, M.M. (1976): A rapid and sensitive method for quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Analytical Biochemistry* 72:248-254.
- Heath, R.L., Packer, L. (1968): Photoperoxidation in isolated chloroplasts: I. Kinetics and stoichiometry of fatty acid peroxidation. *Archives of Biochemistry and Biophysics* 125(1):189-198.
- Krajnčić B., Devidé Z., (1980). Report on photoperiodic response in Lemnaceae from Slovenia. *Berichte des Geobot. Inst. ETH, Stiftung Rübel, Zürich*, 47:75-86.
- Lichtenthaler, H.K. (1987): Chlorophylls and carotenoids: pigments of photosynthetic biomembranes. *Methods in Enzymology* 148:350-382.
- Pirson, A., Seidel F. (1950): Zell- und stoffwechselphysiologische Untersuchungen an der Wurzel von *Lemna minor* unter besonderer Berücksichtigung von Kalium- und Calciummangel. *Planta* 38:431-473.



- Radić, S., Stipančev D., Cvjetko P., Lovrenčić Mikelić I., Marijanović Rajčić M., Širac S., Pevalek-Kozlina B., Pavlica M. (2010): Ecotoxicological assessment of industrial effluent using duckweed (*Lemna minor*) L. as a test organism. *Ecotoxicology* 19(1): 216-222.
- Steinberg R. (1946) Mineral requirement of *Lemna minor*. *Plant Physiology* 21:42-48.
- Rio, M., Salles, C., Rodier, C., Cantet, F., Marchand, P., Mosser, T., Cernesson, F., Monfort, P., Tournoud, M.-G. (2017): An empirical model to quantify fecal bacterial loadings to coastal areas: Application in a Mediterranean context. *Comptes Rendus Geoscience* 349: 299–309.
- Varga, M., Horvatić, J., Barišić, L., Lončarić, Z., Dutour Sikirić, M., Erceg, I., Kočić, A., Štolfa Čamagajevac, I. (2019): Physiological and biochemical effect of silver on the aquatic plant *Lemna gibba* L.: Evaluation of commercially available product containing colloidal silver. *Aquatic Toxicology* 207:52-62

INFLUENCE OF AGRICULTURAL AND COMMUNAL WASTEWATERS ON THE GROWTH OF *LEMNA MINOR*

UDC: 628.3(497.543)

Dora Horvatić¹, Vesna Peršić², Janja Horvatić², Martina Varga²

¹Josip Juraj Strossmayer University in Osijek, Faculty of Education, Cara Hadrijana 10, HR-31000 Osijek, Croatia

²Josip Juraj Strossmayer University in Osijek, Department of Biology, Cara Hadrijana 8/A, HR-31000 Osijek, Croatia

professional paper

Summary

Surface water quality in the Baranja county is significantly affected by agricultural practice and urbanization. The drainage canal Karašica is the primary recipient of the agricultural and communal wastewaters, and the input of various pollutants into this watercourse depends on the seasonal changes in the climate parameters. Water was sampled monthly during one year at two distinctive sites on the drainage canal (S1 – influenced by agricultural runoff and S2 – by communal wastewaters), and concentration of nutrients, pesticides, as well as bacterial contamination was determined. Standard *Lemna*-test was performed to estimate the effect of determined contaminants on the growth of *Lemna minor* L. Lower average values of dissolved oxygen and higher nutrient concentration were determined in the water sampled at the site S2, alongside with the occurrence of fecal coliforms and *Escherichia coli*. On the other hand, organochlorine pesticides and their degradation products were higher at the site S1. Physicochemical characteristics of water from this site proved to be stressful for the growth of *L. minor* and correlated well with biomarkers like carotenoid and chlorophylls content and lipid peroxidation.

Keywords: water quality, drainage canal Karašica, *Lemna*-test, growth inhibition



ESTIMATION OF ANTIBACTERIAL ACTIVITY OF THE SELECTED MACROLIDES

UDC: 502.1 : 615.331

**Dajana Kučić Grgić^{1*}, Luka Bera¹, Martina Miloloža¹, Matija Cvetnić¹,
Marinko Markić¹, Vesna Ocelić Bulatović², Tomislav Bolanča¹**

¹University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Croatia

²University of Zagreb, Faculty of Metallurgy, Aleja narodnih heroja, 44000 Sisak, Croatia

original scientific paper

Summary

Antibacterial resistance is currently a major global issue. Antibacterial agents, together with antibiotic-resistant bacteria have been widely detected in different environmental compartments. The activity of antibacterial agents on bacteria may differ based on bacterial species or strain. Due to serious infections caused by multidrug-resistant bacteria, in 2014, the WHO identified antimicrobial resistance as one of the most critical challenges and serious threats to the global public health. Thus, currently, antibacterial agents are regarded as emerging environmental contaminants, with possible implications for human health and ecological status of the environment. The present study aimed to determine the antibacterial activity as well as minimum inhibitory concentrations of azithromycin, erythromycin and tulathromycin against *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas aeruginosa* and *Escherichia coli*, respectively, which can be found in environment. Disc diffusion assay was used to determine antibacterial activity on the selected bacteria. Three different concentrations of antibacterial agents were used 40, 80 and 800 mg/L. From the obtained results, it can be concluded that azithromycin, erythromycin and tulathromycin inhibited the growth of *B. subtilis* at all examined concentrations. The growth of *E. coli* was not inhibited by any of the examined antibacterial agents and the growth of *P. aeruginosa* was not inhibited by erythromycin, but with azithromycin and tulathromycin at all examined concentrations.

Keywords: Macrolides, Antibacterial activity, Microorganisms in the environment, *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*

Introduction

Medicinal plants have represented an important source of new substances for drug development since the beginning of the XIX century (Hussein et al., 2009). Currently, natural products stand out in the pharmaceutical industry, accounting for about 45% of all pharmaceutical products (Kruzsewska et al., 2006; Teh et al., 2017). The advent of antibiotics had improved mankind's health status and the quality of life tremendously. However, overuse and misuse of antibiotics had resulted in an increased development and

*dkucic@fkit.hr



the occurrence of bacterial resistance against commercially available antibiotics. While most microorganisms die when exposed to therapeutic doses of conventional antibiotics, some microorganisms become resistant to these antibiotics, in addition to transferring resistance mechanisms to their descendants (Kruzsewska et al., 2006). Bacteria exhibit multiple resistance mechanisms to antibiotics including decreased permeability, expression of efflux systems, production of antibiotic inactivating enzymes and target modifications (Teh et al., 2017). Bacterial resistance is particularly important in opportunistic infections, such as those caused by *Escherichia coli* and *Pseudomonas aeruginosa*. These bacteria are commonly found in hospital-acquired infections. In this condition, microorganisms which are part of the normal microbiota, can cause infectious diseases in immunosuppressed patients (Teh et al., 2017).

The antibiotic is a drug that kills bacteria and is used to treat infections, but it is generally harmless to the host. Antibiotics can kill susceptible microorganisms or inhibit their growth (Pulcini et al., 2017). Among the antimicrobial agents, macrolide group is widely prescribed to treat various diseases. These are safe antibiotics and are useful for those patients that are hypersensitive to penicillin and other beta lactams (Kan et al., 2011). Like other antibiotics, resistance to this group has also been reported in other parts of the world. Azithromycin, erythromycin and tulathromycin are classified in macrolide group (European Medicines Agency, 2010).

Microorganisms that produce various antibiotics are widely distributed in nature, where they play an important role in regulating the microbial population of soil, water and sewage and compost process. *E. coli*, *P. aeruginosa* and *B. subtilis* are natural residents of soil and water (Kučić Grgić et al., 2019).

B. subtilis is a G+, catalase-positive bacterium, found in soil. A member of the genus *Bacillus*, *B. subtilis* is rod-shaped, and can form a tough, protective endospore, allowing it to tolerate extreme environmental conditions. Many species and strains of the *Bacillus* genus produce a large number of substances with antimicrobial actions including antibiotics. Producing more than 70 different antibiotics *B. subtilis* is one of the most important producers of the *Bacillus* genus as some of its metabolites show antifungal and/or antibacterial activity against a number of phytopathogenic microorganisms (Todorova et al., 2010).

E. coli is a G- bacillus from the family Enterobacteriaceae that grows readily on simple culture media with minimal nutrients; glucose or glycerol is often sufficient. *E. coli* is typically first identified in the microbiological laboratory as a lactose-fermenting G- rod that can grow both aerobically and anaerobically, preferably at 37 °C, and can be either non-motile or motile. It is oxidase negative, produces indole, does not ferment citrate, and demonstrates a positive methyl red test and a negative Voges-Proskauer reaction. *E. coli* is a bacterium with a special place in the microbiological world since it can cause severe infections in humans and animals, but also represents a significant part of the autochthonous microbiota of the different hosts. *E. coli* also represents a major reservoir of resistance genes that may be responsible for treatment failures in both human and



veterinary medicine (Poirel et al., 2018). An increasing number of resistance genes have been identified in *E. coli* isolates during the last decades, and many of these resistance genes were acquired by a horizontal gene transfer. In the enterobacterial gene pool, *E. coli* acts as a donor and as a recipient of the resistance genes and thereby can acquire resistance genes from other bacteria, but can also pass on its resistance genes to other bacteria (Poirel et al., 2018). In general, antimicrobial resistance in *E. coli* is considered as one of the major challenges in both humans and animals at a worldwide scale and needs to be considered as a real public health concern.

P. aeruginosa is a ubiquitous G- bacterium belonging to the family Pseudomonadaceae that is able to survive in a wide range of environments. *P. aeruginosa* encodes a large proportion of regulatory enzymes important for metabolism, transportation and efflux of organic compounds (Pang et al., 2018). This enhanced coding capability of the *P. aeruginosa* genome allows for great metabolic versatility and high adaptability to environmental changes. Among infections caused by G- rods, *P. aeruginosa* has a leading role. Antimicrobial resistance has led to a serious restriction in treatment options for *P. aeruginosa* infections, which has become a critical and deadly issue causing a total of 51,000 healthcare infections in the USA per year (Bassetti et al., 2018). The World Health Organization (WHO) has recently listed carbapenem-resistant *P. aeruginosa* as one of three bacterial species in which there is a critical need for the development of new antibiotics to treat infections (Tacconelli et al., 2017). Moreover, excessive use of antibiotics during treatment accelerates the development of multidrug-resistant *P. aeruginosa* strains, leading to the ineffectiveness of the empirical antibiotic therapy against this microorganism. *P. aeruginosa* exhibits most of resistance mechanisms through both intrinsic chromosomally encoded or genetically imported resistance determinants affecting the major classes of antibiotics such as β -lactams, aminoglycosides, quinolones and polymyxins (Fujii et al., 2014).

Antimicrobial susceptibility testing can be used for drug discovery, epidemiology and for the prediction of the therapeutic outcome. A variety of laboratory methods can be used to evaluate or screen the *in vitro* antimicrobial activity of an extract or a pure compound. The most known and basic methods are the disk-diffusion and broth or agar dilution methods (Caron, 2012). Agar disk-diffusion testing developed in 1940, is the official method used in many clinical microbiology laboratories for routine antimicrobial susceptibility testing. Nowadays, many accepted and approved standards are published by the Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI) for bacteria and yeasts testing. Disk-diffusion assay offers many advantages over other methods: simplicity, low cost, the ability to test enormous numbers of microorganisms and antimicrobial agents, and the ease to interpret the provided results (Balouiri et al., 2016; Lopez-Oviedo et al., 2006).

For illustrating any possible pharmaceutical activities of azithromycin, erythromycin and tulathromycin on microorganisms, which can be found in environment, the antibacterial action of these compounds against *B. subtilis*, *E. coli* and *P. aeruginosa* was investigated in this study.



Materials and methods

Antibiotics

The model solution of azithromycin, erythromycin and tulathromycin was used in the conducted experiments. Azithromycin, erythromycin and tulathromycin were obtained from Sigma-Aldrich. The concentration of stock solution was 1000 mg/L. Working standard solutions were prepared by diluting stock solution to the required initial concentrations (40, 80 and 800 mg/L).

Bacterial culture

Pure culture of *B. subtilis*, *P. aeruginosa* FN and *E. coli* were obtained from the culture collection of University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology, Department of Industrial Ecology, Croatia. Bacteria were grown on nutrient agar (NA) plates and were incubated in thermostat at temperature 37 °C for 24 to 48 h. *B. subtilis*, *P. aeruginosa* and *E. coli* were isolated from biowaste.

Preparation of bacterial suspension

Bacteria stock cultures were sub-cultured onto NA plates and incubated overnight at 37 °C. The next day, the bacterial suspensions were prepared and adjusted to 0.5 McFarland Standard. To aid comparison, the adjustment of bacterial suspensions to the density of the 0.5 McFarland Standard was done against a white background with contrasting black lines.

Antimicrobial assay – disk diffusion assay

0.1 mL of prepared suspensions was added on nutrient agar plates and homogenized with Drigalski spatula. Disc diffusion test was performed according to the NCCLS disc diffusion method (CLSI, 2012). Briefly, filter paper discs (6 mm) were prepared from Whatman No. 1 and sterilized by dry oven at 140 °C for 60 min. Prepared discs with different concentrations of tested agents were placed on the surface of inoculated nutrient agar (Biolife, Italy). Plates were incubated at 37 °C for 24 hrs and the zone of inhibition was measured (cm). Each experiment was repeated thrice and the „mean ± standard deviation” values were calculated through Microsoft Excel 2010.

Results and discussion

Major factor limiting the long-term use of antimicrobial agents is resistance. Before antibiotics era, many people died of bacterial infections caused by pathogens. Prescribing practice of specific class of antibiotics to certain organisms has been found to play a



critical role in the development of resistance to that antibiotic. Thus, antimicrobial resistance findings and understanding are necessary to help minimize the emergence of multidrug resistant organisms by promoting prudent use of antibiotics.

Macrolides (azithromycin, erythromycin and tulathromycin) are antibacterial substances which have a central lactone ring as their basic structure. Macrolides are active against important human and animal pathogens, and their spectrum in general covers G+ bacteria such as *Streptococcus*, *Staphylococcus*, *Enterococcus* and *Arcanobacterium pyogenes*, and some G- bacteria like *Actinobacillus pleuropneumoniae*, *Histophilus somni*, *Mannheimia haemolytica*, *Pasteurella multocida*, and *Campylobacter*.

In the present study, *B. subtilis*, *E. coli* and *P. aeruginosa* were isolated from biowaste. It was found that *Bacillus subtilis* was sensitive against azithromycin, erythromycin and tulathromycin (Tables 1, 2 and 3, Figure 1). The diameter of the inhibition zone increased with increasing the concentrations of antibiotics. All three tested antibiotics had similar inhibition effect on *B. subtilis*. *B. subtilis* was the most sensitive to erythromycin. Further, it was observed that *E. coli* was not sensitive to azithromycin, erythromycin and tulathromycin (Tables 1, 2 and 3). The examined antibiotics did not have inhibition effect on *E. coli* because Enterobacteriaceae are resistant to macrolides and lincosamides (European Medicines Agency, 2010, Varaa, 1993). *P. aeruginosa* was not sensitive to erythromycin. Opposite to erythromycin, azithromycin and tulathromycin exhibit activity against this G- bacterium, because it can penetrate their outer wall (Jones, Felmingham et al., 1988; Vaara, 1993; Rise and Bonomo, 2007). In this study high concentrations of azithromycin, erythromycin and tulathromycin were examined because at lower concentrations these antibiotics did not inhibit the growth of microorganisms.

Table 1. Antimicrobial Assay of Azithromycin against *B. subtilis*, *E. coli* and *P. aeruginosa*

Antibiotic	Azithromycin		
	40	80	800
γ (antibiotics) / mg/L			
d (<i>B. subtilis</i>) / cm	2.1±0.21	2.5±0.15	3.2±0.29
d (<i>E. coli</i>) / cm	0.0	0.0	0.0
d (<i>P. aeruginosa</i>) / cm	0.8±0.17	1.5±0.15	2.5±0.20

Table 2. Antimicrobial Assay of Erythromycin against *B. subtilis*, *E. coli* and *P. aeruginosa*

Antibiotic	Erythromycin		
	40	80	800
γ (antibiotics) / mg/L			
d (<i>B. subtilis</i>) / cm	2.3±0.22	2.6±0.15	3.3±0.19
d (<i>E. coli</i>) / cm	0.0	0.0	0.0
d (<i>P. aeruginosa</i>) / cm	0.0	0.0	0.0



Table 3. Antimicrobial Assay of Tulathromycin against *B. subtilis*, *E. coli* and *P. aeruginosa*

Antibiotic		lathromycin	
γ (antibiotics) / mg/L	40	80	
d (<i>B. subtilis</i>) / cm	2.0±0.15	2.5±0.09	17
d (<i>E. coli</i>) / cm	0.0	0.0	
d (<i>P. aeruginosa</i>) / cm	1.0±0.07	1.5±0.08	12

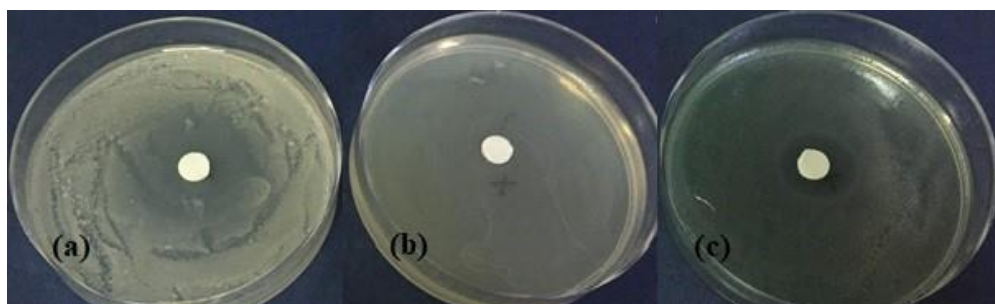


Figure 1. Antibacterial activity of azithromycin on (a) *B. subtilis*, (b) *E. coli* and (c) *P. aeruginosa*

Conclusions

In different ecosystems, organisms are developing resistance to macrolides. In this study the influence of three different macrolide antibiotics, azithromycin, erythromycin and tulathromycin, on the growth of bacteria which can be found in the environment, i. e. gram positive bacteria, *B. subtilis*, and gram negative bacteria, *E. coli* and *P. aeruginosa* was examined. It was found that *Bacillus subtilis* was sensitive to the examined antibiotics, while *Escherichia coli* was not. *Pseudomonas aeruginosa* was sensitive to azithromycin and tulathromycin.

References

- Balouiri, M., Sadiki, M., Ibsouda, S.K. (2016): Methods for *in vitro* evaluating antimicrobial activity: A review, *J. Pharm. Anal.* 6, 71-79. DOI: 10.1016/j.jpha.2015.11.005
- Bassetti, M., Vena, A., Croxatto, A., Righi, E., Guery, B. (2018): How to manage *Pseudomonas aeruginosa* infections, *Drugs Context.* 7, 1-18. DOI: 10.7573/dic.212527.
- Caron, F. (2012): Antimicrobial susceptibility testing: a four facets tool for the clin-ician, *J. Des. Anti-Infect.* 14186-174.
- CLSI, Performance Standards for Antimicrobial Disk Susceptibility Tests, Approved Standard, 7th ed., CLSI document M02-A11. Clinical and Laboratory Standards Institute, 950 West Valley Road, Suite 2500, Wayne, Pennsylvania 19087, USA, 2012.



- European Medicines Agency (2010), Reflection paper on the use of macrolides, lincosamides and streptogramins (MLS) in food-producing animals in the European Union: development of resistance and impact on human and animal health, London, United Kingdom.
- Fujii, A., Seki, M., Higashiguchi, M., Tachibana, I., Kumanogoh, A., Tomono, K. (2014): Community-acquired, hospital-acquired, and healthcare-associated pneumonia caused by *Pseudomonas aeruginosa*, *Respir Med Case Rep.* 12, 30-33. DOI: 10.1016/j.rmcr.2014.03.002.
- Hussein, A.A., Al-Janabi, S., Comparison of the disc diffusion assay with spectrophotometer technique for antibacterial activity of diclofenac sodium, indomethacin and mefenamic acid (2009), *Asian J. Pharma.* DOI: 10.4103/0973-8398.55054.
- Jones, K., Felmingham, D., et al. (1988): In vitro activity of azithromycin (CP-62,993), a novel macrolide, against enteric pathogens, *Drugs Exp. Clin. Res.* 14, 613-615.
- Khan, N.W., Hassan, F., Naquvi, B., Hasan, S.M.F (2011): Antimicrobial activity of erythromycin and clarithromycin against clinical isolates of *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Klebsiella* and *Proteus* by disc diffusion method, *Pakistan J. Pharma. Sci.* 24, 25-29.
- Kruzewska, H., Zareba, T., Tyski, S. (2006): Estimation of antimicrobial activity of selected non-antibiotic products, *Acta poloniae pharmaceutica*, 63, 457-460.
- Kučić Grgić, D., Vuković Domanovac, M., Domanovac, T., Šabić, M., Cvetnić, M., Ocelić Bulatović, V. (2019): Influence of *Bacillus subtilis* and *Pseudomonas aeruginosa* BSW and Clinoptilolite Addition on the Biowaste Composting Process, *Arabian Journal for Science and Engineering*, 44, 5399–5409.
- Lopez-Oviedo, E., Aller, A.I., Martín, C. (2006): Evaluation of disk diffusion method for determining posaconazole susceptibility of filamentous fungi: comparison with CLSI broth microdilution method, *Antimicrob. Agents Chemother.* 50, 1108–1111.
- Pang, Z., Raudonis, R., Glick, B.R., Lin, T.L., Cheng, Z. (2018): Antibiotic resistance in *Pseudomonas aeruginosa*: mechanisms and alternative therapeutic strategies, *Biotechnol. Adv.* 37, 177-192. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2018.11.013.
- Poirel, L., Madec, J.Y., Lupo, A., Schink, A.K., Kieffer, N., Nordmann, P., Schwarz, S. (2018): Antimicrobial Resistance in *Escherichia coli*, *Microbiol. Spectrum* 6: 1-27. DOI: 10.1128/microbiolspec.ARBA-0026-2017.
- Rise, L., Bonomo R. (2007): Mechanisms of resistance to antibacterial agents. Manual of Clinical Microbiology. P. R. Murray, E. Baron, J. H. Jorgensen, M. Landry and M. Pfaller. Washington, D.C., USA, ASM Press.
- Tacconelli, E., Magrini, N., Carmeli, Y., Harbarth, S., Kahlmeter, G., Kluytmans, J., Mendelson, M., Pulcini, C., Singh, N., Theuretzbacher, U. (2017). Global priority list of antibiotic-resistant bacteria to guide research, discovery, and development of new antibiotics. *World Health Organization.* http://www.who.int/medicines/publications/WHO-PPLShort_Summary_25Feb-ET_NM_WHO.pdf.
- Teh, C.H., Nazni, W. A., Nurulhusna, A.H., Norazah, A., Lee, H.L. (2017): Determination of antibacterial activity and minimum inhibitory concentration of larval extract of fly via resazurin-based turbidometric assay, *BMC Microbiology*, 17, 1-8. DOI: 10.1186/s12866-017-0936-3.
- Todorova, S., Kozhuharova, L. (2010): Characteristics and antimicrobial activity of *Bacillus subtilis* strains isolated from soil, *World J. Microbiol. Biotechnol.* 26, 1207-1216. DOI: 10.1007/s11274-009-0290-1.
- Vaara, M. (1993): Outer membrane permeability barrier to azithromycin, clarithromycin, and 1362 roxithromycin in gram-negative enteric bacteria, *Antimicrob. Agents Chemother.* 37, 354-356.



ODREĐIVANJE KLOROALKANA U VODI METODOM PLINSKE KROMATOGRAFIJE S MASENOM SPEKTROMETRIJOM (GC-MS/MS)

UDK: 628.16 : 543.3

Teuta Tompić*, Vesna Šimunić-Mežnarić, Rosanda Škvorc Vidović

Bioinstitut d.o.o., Rudolfa Steinera 7, 40000 Čakovec, Hrvatska

stručni rad

Sažetak

Kratkolančani poliklorirani alkani ili skraćeno kloroalkani su vrlo složene tehničke smjese polikloriranih n-alkana s duljinom ugljikovodičnog lanca od C_{10} – C_{13} i sadržajem klora između 49 i 70 %. Dobivaju se kloriranjem n-alkana i nisu prirodno prisutni u okolišu. Zbog njihovih fizikalnih svojstava, kao što su viskoznost i otpornost gorenju, koriste se u različite svrhe kao npr. aditivi za maziva, PVC plastifikatori i usporivači gorenja u bojama, ljepilima i brtvilima. Zbog višeg tlaka pare i topljivosti u vodi, postoji povećani rizik od ispuštanja kloroalkana u okoliš u koji dopijevaju putem proizvodnje, skladištenja ili uporabe. Postojani su u okolišu te je utvrđena njihova toksičnost i kancerogenost za vodene i kopnene organizme. U ovom radu opisana je metoda određivanja kloroalkana u vodi za ljudsku potrošnju, podzemnim, površinskim i otpadnim vodama. Uzorci vode za ispitivanje pripremaju se ekstrakcijom tekuće-tekuće i pročišćavanjem kromatografijom na stupcu, a identifikacija i kvantifikacija se provodi tehnikom plinske kromatografije s masenom spektrometrijom (GC-MS/MS). Prema važećim zakonskim propisima Republike Hrvatske propisani su standardi kakvoće okoliša za kloroalkane u površinskim vodama kao i maksimalno dozvoljene koncentracije u otpadnim vodama. Validacijom metode je dokazana njena primjenjivost namjenjenoj svrsi i zadovoljenje zahtjeva regulative te je metoda akreditirana u skladu s normom HRN EN ISO/IEC 17025:2017.

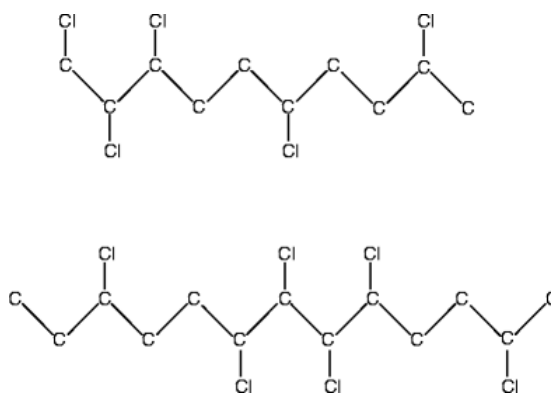
Ključne riječi: kloroalkani, SCCPs, C_{10} - C_{13} , voda, određivanje, GC-MS/MS

Uvod

Kloroalkani, opće formule $C_nH_{2n+2-2z}Cl_z$, su industrijski sintetizirani spojevi dobiveni direktnim kloriranjem n-alkana (Slika 1). Kompleksne tehničke smjese optičkih izomera i kongenera kloroalkana duljine lanca od C_{10} do C_{30} i masenog udijela klora od 30 do 70 % proizvode se i prodaju od 1930-ih godina. Kloroalkani su prema duljini lanca podijeljeni u tri skupine: kratkolančani (C_{10} – C_{13} , eng. SCCPs), srednjelančani (C_{14} – C_{17} , MCCPs) i dugolančani ($C_{>17}$, eng. LCCPs) (Gandolfi i sur., 2015).

Zbog njihove kemijske stabilnosti, viskoznosti i otpornosti gorenju, kloroalkani se koriste kao aditivi za maziva, usporivači gorenja u plastici i bojama, plastifikatori u premazima, brtvila i sl. Nakon zabrane uporabe polikloriranih bifenila (eng. PCB) zamjenjuju ih u raznim industrijskim smjesama (Carro i sur., 2018).

*teuta.tompic@bioinstitut.hr



Slika 1. Kratkolančani kloroalkani (SCCPs)
Figure 1. Short chain chlorinated paraffins (SCCPs)

Kloroalkani su vrlo interesantni zbog njihove postojanosti, toksičnosti, visokog rizika od ispuštanja u okoliš te bioakumulacije u masnom tkivu morskih organizama čime se nakupljaju i prenose duž hranidbenog lanca (Feo i sur., 2009; Yuan i sur., 2012).

Prema zakonskim propisima Republike Hrvatske, propisani su standardi kakvoće vodnog okoliša (SKVO) za kloroalkane u kopnenim i ostalim površinskim vodama. Tako prosječna godišnja koncentracija (PGK) iznosi 0,4 µg/l dok je maksimalna godišnja koncentracija (MGK) 1,4 µg/l (Uredba, 2013). Također, propisana je i granična vrijednost kloroalkana u otpadnim vodama koje se ispuštaju u površinske vode kao i u sustav javne odvodnje te ona iznosi 0,04 mg/l (Pravilnik, 2013).

Metodologija pouzdanog određivanja kloroalkana u vodama kao i u sedimentu, mulju ili bioti je prilično štura i još je u povojima. Razlog tome je kompleksnost smjese koje se određuju, a koje sadrže više od 7000 izomera (Tomy i sur., 1998). Isto tako, kloroalkani su izrazito hidrofobni i slabo topivi u vodi, što otežava njihovu detekciju u vodenim uzorcima.

Najčešće korištene tehnike ekstrakcije za predkoncentriranje kloroalkana iz uzoraka vode su tekuće-tekuće i čvrsto-tekuće (Castells i sur., 2004; Norma, 2014). Međutim, tekuće-tekuće ekstrakcija zahtijeva primjenu otapala visoke čistoće i kompleksan način pročišćavanja ekstrakta, dok čvrsto-tekuće ekstrakcija uzrokuje podizanje bazne linije na kromatogramu. Nastavno tome, u analitici se javlja trend razvoja i korištenja tehnika ekstrakcija prihvatljivih za okoliš, a jedna od takvih je čvrsto-tekuće mikroekstrakcija (Castells i sur., 2003). Dobiveni ekstrakt se analizira plinskim kromatografom s detektorom zahvata elektrona (eng. GC-ECD) koji je osjetljiv, ali manje selektivan u odnosu na plinski kromatograf s masenim spektrometrom i kemijskom ionizacijom negativno nabijenim ionima (eng. GC/ECNI-MS) ili plinski kromatograf s dvostrukom masenom spektrometrijom (eng. GC-MS/MS).



U ovom radu opisana je metoda određivanja kloroalkana u vodi ekstrakcijom tekuće-tekuće, pročišćavanjem ekstrakta na florisil-koloni te identifikacija i kvantifikacija na GC-MS/MS-u. Kao podloga razvoju metode korištena je Norma, no razlika u odnosu na Normu je u identifikaciji i kvantifikaciji traženih spojeva. Naime, prema Normi identifikacija se provodi tehnikom GC-MS i kemijskom ionizacijom negativno nabijenim ionima (eng. NCI), dok je ovdje prikazana identifikacija GC-MS/MS tehnikom uz elektronsku ionizaciju (eng. EI). Kvantifikacija se prema Normi provodi metodom unutarnjeg standarda, a ovdje je korištena kvantifikacija metodom vanjskog standarda. Nadalje, proveden je postupak validacije metode kao dokaz primjenjivosti metode namjenjenoj joj svrsi (Norma, 2014; SOP, 2018).

Materijali i metode

Uzorkovanje

Za uzorkovanje i pripremu uzorka koristi se stakleno laboratorijsko suđe. Uzorci se uzimaju u staklene boce s ravnim dnom i konusnim vratom, brušenim grlom i staklenim čepom, volumena 1000 ml (Winkler boce). Boce moraju biti prethodno izvagane. Uzorak se puni do konusnog dijela te se tako napunjena boca važe u svrhu određivanja mase odnosno volumena uzorka vode.

Ekstrakcija i koncentriranje

Ekstrakcija tekuće-tekuće se provodi direktno u boci dodatkom 10 ml otapala za ekstrakciju (n-heksan) te se snažno miješa na magnetskoj miješalici dva sata. Nakon što se faze odijele, na bocu se stavi mikroseparator. Doda se dovoljno vode radi omogućavanja prijelaza sloja ekstrakcijskog otapala iz boce u mikroseparator. Organski sloj se prenese u tikvicu za uparavanje te se koncentrira na vakuum uparivaču i u struji dušika do otprilike 1 ml.

Postupak čišćenja

Na dno staklene kolone stavi se čep od staklene vune te se doda 2,5 g bakrenih čestica koje se aktiviraju ispiranjem redom s 10 ml kloridne kiseline, 25 ml deionizirane vode i 20 ml acetona. Na kraju se kolona tri puta ispere s po 2 ml n-heksana. Na bakrene čestice se doda 3 g aktiviranog florisila i 1 g granuliranog bezvodnog natrijeva sulfata te se cijela kolona lagano potrese da se slojevi slegnu. Tako pripremljena kolona se kondicionira s 10 ml ekstrakcijskog otapala (n-heksan). Na vrh pripremljene i kondicionirane kolone se prenese koncentrirani ekstrakt. Eluiranje se provodi na način prikazan u Tablici 1. Kloroalkani se očekuju u eluatu *koraka c* (Tablica 1). Tako dobiveni eluat se koncentrira vakuum uparivačem pa u struji dušika do suha. Na koncu se tikvica ispere s 1 ml heksana, tako dobiveni ekstrakt se prenese u bočicu za GC te se pristupi GC-MS/MS analizi.



Tablica 1. Postupak čišćenja ekstrakta na koloni
Table 1. Column clean-up of extract

Korak	Volumen elucijskog otapala		Sastav elucijskog otapala, volumenske frakcije	Eluat
a	5x	2 ml	n-heptan+acetone (98% + 2%)	Odbaci
b	1x	2 ml	n-heptan+acetone (85% + 15%)	Odbaci
c	2x	2 ml	n-heptan+acetone (50% + 50%)	Sakupi i koncentriraj do suha u struji dušika te otopi u 1,0 ml heksana.

Rezultati i rasprava

Identifikacija i kvantifikacija (GC-MS/MS analiza)

Kloroalkani u uzorcima vode se kvantificiraju metodom vanjskog standarda i ekstrahiraju organskim otapalom ekstrakcijom tekuće-tekuće. Postupak obogaćenja uzorka je praćen postupkom čišćenja u svrhu uklanjanja interferirajućih tvari. Koncentrirani ekstrakt analizira se tehnikom GC-MS/MS (Thermo Scientific, SAD, Slika 2), na kapilarnoj koloni niske polarosti, uz detekciju i kvantifikaciju dvostrukom masenom spektrometrijom uz elektronsku ionizaciju (EI). Kromatografski uvjeti su prikazani u Tablici 2. Izbor masenih fragmenata je specifičan za različite tehničke smjese, kao i za njihov sadržaj klora te broj i način raspodjele C atoma. Odabrani maseni spektar se integrira preko cijelog raspona vremena zadržavanja kloroalkana (Slika 3). Kalibracija zahtjeva najmanje tri različito sastavljene standardne smjese, koje sliče brojem ugljikovih atoma i sadržajem klora različitim tehničkim smjesama (Slika 4). Razlog tome je da različitost sadržaja klora i raspodjele ugljikovih atoma u tehničkim smjesama odgovara istima pronađenim u uzorcima iz okoliša, a to ne može biti opisano uporabom samo jedne standardne smjese. Kvantifikacija sume kloroalkana se provodi na osnovu kalibracije višestrukom linearnom regresijom i uporabom metode vanjskog standarda.

Koncentracija kloroalkana računa se na volumen uzorka vode prema Formuli 1:

$$C (\mu\text{g/l}) = (C_{\text{ex}} \times V_{\text{ex}}) / V_{\text{s}} \quad (1)$$

C_{ex} = koncentracija kloroalkana u ekstraktu očitana iz softvera ($\mu\text{g/l}$)

V_{ex} = volumen ekstrakta (ml)

V_{s} = volumen uzorka (ml)



$$V_s = m_1 - m_2 \quad (2)$$

m_1 = masa zatvorene boce s uzorkom (g)

m_2 = masa prazne boce (g)

Metoda omogućuje kvantifikaciju sume kloroalkana za koju se očekuje da proširena mjerna nesigurnost bude manja od 50 % (Norma, 2014; SOP, 2018). Sa svakom serijom uzoraka određuje se i slijepa proba.

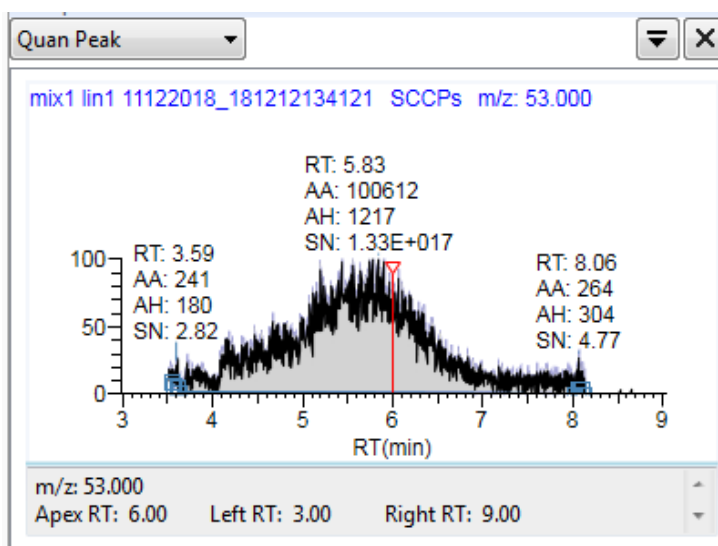


Slika 2. Plinski kromatograf s masenim spektrometrom (GC-MS/MS)
Figure 2. Gas chromatograph with mass spectrometer (GC-MS/MS)

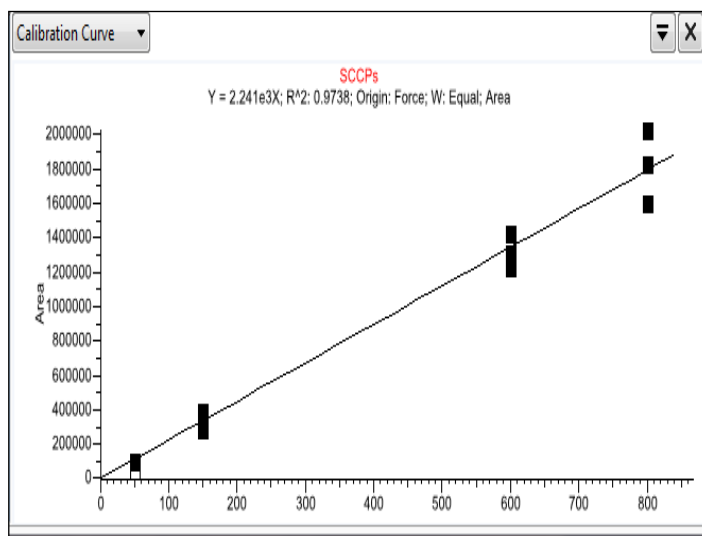
Tablica 2. Uvjeti rada na instrumentu (GC-MS/MS)

Table 2. Instrument conditions (GC-MS/MS)

Kolona za plinsku kromatografiju	Kapilarna kolona, 5SILMS; 0,25 mm x 30m; d.f. 0,25 μ m
Vrijeme određivanja	16,5 min.
Temperatura injektora	280 °C
Volumen injektiranog uzorka	1 μ L, splitless
Plin nosilac i protok	He; 1,2 ml/min.
Temperatura MS sučelja	280°C
Temperatura izvora e ⁻	280°C



Slika 3. Maseni spektar standardne otopine kloroalkana
Figure 3. Mass spectra of SCCPs



Slika 4. Krivulja linearne regresije standardnih otopina kloroalkana
Figure 4. Linear regression plot of SCCPs



Validacija metode i procjena mjerne nesigurnosti

Određeni su slijedeći parametri validacije: granice kvantifikacije, linearnost, ponovljivost pripreme uzorka, ponovljivost injektiranja (mjerenja) i točnost. Skraćeni prikaz validacijskih rezultata prikazan je u Tablici 3. Kriteriji prihvatljivosti preuzeti su iz Norme i zakonskih propisa za vode. Na osnovu postupaka pripreme i mjerenja uzoraka pomoću instrumenta te provedene validacije, napravljen je izračun proširene mjerne nesigurnosti koja za ovu metodu iznosi 37 %.

Tablica 3. Rezultati validacije analitičke metode

Table 3. Analytical method validation results

Parametar	Rezultat - raspon	Kriterij prihvatljivosti
Linearnost	0,9738	$K \geq 0,99$
Ponovljivost pripreme uzorka	17,07 %	$RSD \leq 35 \%$
Ponovljivost injektiranja	4,05 %	$RSD \leq 15 \%$
Granica kvantifikacije	0,05 $\mu\text{g/l}$	Najviše 30 % od standardnih vrijednosti propisanih zakonskom regulativom! Površinske vode: 0,12 $\mu\text{g/l}$; Otpadne vode: 0,012 mg/l .
Točnost	65,07 – 139,19 %	60 – 140 %

Zaključak

Toksični i kancerogeni učinci kloroalkana na živi svijet te prisutnost i postojanost u sastavnicama okoliša ukazuju na sve veću potrebu za analitičkim određivanjem navedenih spojeva. Isto tako, određivanje kloroalkana u površinskim i otpadnim vodama zahtjev je zakonske regulative u Republici Hrvatskoj.

Analitičko ispitivanje ima visoku cijenu jer zahtjeva uporabu sofisticiranih instrumenata visoke osjetljivosti, automatiziranih koncentratora, skupih standardnih otopina te ostalih kemikalija i pribora.

Validacijski rezultati dobiveni u Laboratoriju za ekologiju Bioinstituta ukazuju da ispitana metoda zadovoljava kriterije za određivanje kloroalkana u vodama.



Literatura

- Carro, N., Cobas, J., Garcia, I., Ignacio, M., Moureira, A., Silva, B. (2018) Development of method for the determination of SCCPs (short-chain chlorinated paraffins) in bivalve mollusk using Soxtec device followed by gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry. *Journal of Analytical Science and Technology*, 9:8.
- Castells, P., Santos, F., Galceran, M. (2003) Solid-phase microextraction for the analysis of shortchain chlorinated paraffins in water samples, *J. Chromatogr. A* 984, 1-8.
- Castells, P., Santos, F., Galceran, M. (2004) Solid-phase extraction versus solid-phase microextraction for the determination of chlorinated paraffins in water using gas chromatography-negative chemical ionisation mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* 1025, 157-162.
- Gandolfi, F., Malleret, L., Sergent, M., Doumenq, P. (2015) Parameters optimization using experimental design for headspace solid phase micro-extraction analysis of short-chain chlorinated paraffins in waters under the European water framework directive. *Journal of Chromatography A*. 1406:59-67. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2015.06.030>.
- Feo, ML, Eljarrat, E., Barcelo, D. (2009) Occurrence, fate analysis of polychlorinated n-alkanes in the environment. *Rac-Trends Anal Chem.* 28: 778-91.
- Yuan, B., Wang, T., Zhu, NL, Zhang, KG, Zeng, LX, Fu, JJ, Wang, YW, Iiang, GB (2012) Short chain chlorinated paraffins in mollusk from coastal waters in the Chinese Bohai Sea. *Environ Sci Technol.*, 46:6489-91.
- Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (2013) *Narodne novine* 80 (Izmjene 43/14, 27/15, 3/16), Zagreb.
- Standardni operativni postupak (2018) Određivanje kloroalkana C10-C13 u vodama metodom plinske kromatografije s masenom spektrometrijom (GC-MS/MS), Bioinstitut.
- Tomy, G.T., Fisk, A.T., Westmore, J.B., Muir, D.C.G. (1998) Environmental Chemistry and Toxicology of Polychlorinated n-Alkanes, in: Warc, G.W. (Ed.), *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, Springer, New York, 53-128.
- Uredba o standardu kakvoće voda (2013) *Narodne novine* 73 (Izmjene 151/14, 78/15, 61/16, 80/18), Zagreb.
- HRN EN ISO 12010:2014 Kvaliteta vode – Određivanje kratkolančanih polikloriranih alkana (SCCPs) u vodi – Metoda plinske kromatografije-spektrometrije masa (GC-MS) i kemijske ionizacije negativno nabijenim ionima (NCI) (ISO 120101:2012; EN ISO 12010:2014).
- HRN EN ISO/IEC 17025:2017 Opći zahtjevi za osposobljenost ispitnih i umjernih laboratorija (ISO/IEC 17025:2017; EN ISO/IEC 17025:2017).



DETERMINATION OF SHORT-CHAIN POLYCHLORINATED ALKANES (SCCPs) IN WATER BY GAS CHROMATOGRAPHY-MAS SPECTROMETRY (GC-MS/MS)

UDC: 628.16 : 543.3

Teuta Tompić, Vesna Šimunić-Mežnarić, Rosanda Škvorc Vidović

Bioinstitut d.o.o., Rudolfa Steinera 7, 40000 Čakovec, Croatia

professional paper

Summary

Short-chain polychlorinated alkanes or paraffins (SCCPs) are highly complex technical mixtures of polychlorinated n-alkanes having a C10-C13 hydrocarbon chain length with the chlorine content between 49 and 70%. They are obtained by chlorination of n-alkanes and they are not naturally present in the environment. Because of their physical properties such as viscosity and burn resistance, they are used for various purposes, such as lubricant additives, PVC plasticizers and flame retardants in paints, adhesives and sealants. Due to higher vapour pressure and water solubility, SCCPs have high potential of releasing into the environment during their production, storage or usage. They are persistent in the environment and their toxicity and carcinogenicity have been determined for aquatic and terrestrial organisms. This paper describes the method for determination of SCCPs in water for human consumption, underground, surface and waste water. Test water samples are prepared by liquid-liquid extraction and purification by column chromatography. Identification and quantification are performed by gas chromatographic mass spectrometry technique (GC-MS/MS). According to the regulations of the Republic of Croatia, environmental quality standards of SCCPs for surface water and maximum allowable concentrations in wastewaters are prescribed. Validation of the method has proved its applicability to the intended purpose and compliance with regulatory requirements. The method is accredited according to HRN EN ISO/IEC 17025:2017.

Keywords: polychlorinated alkanes, SCCPs, C10-C13, water, determination, GC-MS/MS



KAKVOĆA VODE ZA PIĆE NA BRODOVIMA

UDK: 543.3 : 623.828.5

**Darija Vukić Lušić^{1,2*}, Ema Javornik², Arijana Cenov¹, Vanda Piškur¹,
Dražen Lušić², Daniela Glažar Ivče¹, Željko Linšak^{1,2}**

¹Nastavni Zavod za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije, Krešimirova 52 a, 51000 Rijeka, Hrvatska

²Sveučilište u Rijeci, Medicinski fakultet, Braće Branchetta 20, 51000 Rijeka, Hrvatska

originalni znanstveni rad

Sažetak

Zbog sve većeg razvoja nautičkog turizma, kakvoća voda za piće na brodovima ima sve značajniju ulogu. Cilj ovog rada bio je analizirati rezultate kakvoće vode za piće na različitim vrstama brodova u Primorsko-goranskoj županiji, u petnaestogodišnjem razdoblju od 2002. do 2016. godine. Ukupno je analizirano 478 uzoraka, na osnovne mikrobiološke i fizikalno-kemijske pokazatelje, pri čemu su korištene standardne ISO metode. Korelacijska analiza rezultata pokazala je uglavnom dobru povezanost različitih mikrobioloških pokazatelja, te nešto slabiju između fizikalno-kemijskih i mikrobioloških pokazatelja. Statistički značajna razlika u kakvoći vode za piće na brodovima uočena je po godinama, mjesecima, sezonama, a također i po vrsti subjekta koji dostavlja vodu na analizu. Svi mikrobiološki pokazatelji, izuzev ukupnih koliformnih bakterija, u promatranom razdoblju imaju silazan trend. Broj izraslih kolonija (UBB) i *P. aeruginosa* imaju najveći porast u listopadu, kao i indikatori fekalnog onečišćenja (*E. coli* i enterokoki), koji se u povišenim koncentracijama pojavljuju i tijekom ljeta. Uzorci dostavljeni od strane brodogradilišta generalno su bolje kakvoće u odnosu na uzorke dostavljene od strane brodarskih agencija. U cilju efikasnije kontrole kakvoće vode za piće i unaprjeđenja zaštite potrošača, potrebno je rutinski ispitivati koncentraciju rezidualnog klora i prisutnost *Legionella*.

Ključne riječi: kakvoća vode, brodovi, mikrobiološko onečišćenje, plan sigurnosti vode, dezinfekcija

Uvod

Na svakom brodu potrebno je osiguravati opskrbu sigurne vode za ljudsku potrošnju, što uključuje: vodu za piće, pranje, pripremu hrane, opskrbu vodenih rekreativnih sadržaja, kontrolu vatre, proizvodnju pare, perilice posuđa, praonicu rublja, klimatizaciju, kotlove, WC, hlađenje. Voda za ljudsku potrošnju mora biti dostupna u dovoljnoj količini i odgovarajuće kakvoće kako ne bi izazvala štetne posljedice za ljudsko zdravlje. Mora biti slobodna od svih parazita, mikroorganizama, kemikalija ili drugih tvari koje, prisutne u vodi u određenim koncentracijama predstavljaju rizik za zdravlje ljudi (WHO, 2007).

U skladu sa smjernicama Svjetske zdravstvene organizacije (SZO, eng. World Health Organisation, WHO) i Internacionalne udruge voda (eng. International Water Association,

* darija@zzjzpgz.hr



IWA), sustavi kontrole vode na brodovima trebaju biti uključeni u Plan sigurnosti voda (eng. Water Safety Plan, WSP). U WSP-u jasno je definirano upravljanje pitkom vodom od samog projektiranja, izgradnje, puštanja u pogon te nadgledanja i održavanja sustava, kako bi se osigurale higijenske mjere za cijeli proces vodoopskrbe broda. Plan sigurnosti vode (WSP) trebaju primjenjivati svi operatori putničkih brodova.

WSP koraci uključuju: procjenu sustava, operativno praćenje i plan upravljanja. Prilikom osnivanja WSP tima treba odrediti voditelja tima te posadu ili drugo obučeno osoblje odgovorno za provedbu WSP-a (menadžeri, inženjeri, kontrolori kvalitete vode, medicinsko osoblje). Osoblje odgovorno za primjenu WSP-a potrebno je obučiti za upravljanje sustavima pitke vode, provedbu postupaka nadzora, kontrolnih mjera i korektivnih radnja. Sustave vodoopskrbe potrebno je redovito procjenjivati, od zahvata vode do potrošača, uključujući izvor vode, utovar, obradu, skladištenje i distribuciju vode. Tijekom postupka procjene sustava utvrđuju se i moguće opasnosti. Odgovornost za upravljanje rizicima snosi menadžer koji je odgovoran za izgradnju sustava distribucije i dopremanje pitke vode. Da bi se osigurala uspješna implementacija WSP-a potrebno je da vlasnik ili upravitelj definira odgovornost članova posade. Dokumentacija WSP-a treba biti potpuna i aktualna (WHO, 2007).

Moguće opasnosti uključuju mikrobiološko onečišćenje, najčešće fekalnim mikroorganizmima (*E. coli*, enterokoki, *Cryptosporidium spp.*), *Mycobacterium spp.* te *Legionella spp.* Moguća je kontaminacija kemijskim spojevima kao posljedica izlaganja teškim metalima, ostacima dezinfekcijskog sredstva, nusproduktima dezinfekcije, pesticidima, hlapivim organskim spojevima (eng. Volatile Organic Compound's, VOC). Također, uzroci onečišćenja vode mogu biti i fizikalna sredstva, primjerice sedimenti i čestice, spojevi otpušteni iz materijala cijevi i spremnika, željezni i manganski filmovi ili biofilmovi (EU SHIPSAN ACT, 2016.).

Voda se na brodovima može onečistiti na više načina: kontaminacija samog izvora vode za ljudsku potrošnju, tijekom utovara, tijekom skladištenja ili unutar distribucijskog sustava. Kontaminiran izvor vode može biti morska voda koja se na brodu koristi za proizvodnju pitke vode ili voda može potjecati iz luke u kojoj se brod opskrbljuje pitkom vodom. Kontaminacija tijekom utovara nastaje kada se voda zagadi tijekom punjenja pomoću crijeva za punjenje, sporednih bočnih priključaka. Kontaminacija pitke vode tijekom skladištenja može biti uzrokovana ulaskom stranih materijala ili drugih tvari kao posljedica nepravilnog projektiranja spremnika vode, zbog neadekvatnog čišćenja spremnika, prisutnosti sedimenta u spremnicima, formiranja biofilma (doprinosi razmnožavanju posebice *Legionella*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Mycobacterium spp.*, ameba) oštećenih i neispravnih spremnika, ulaska stranih materijala ili drugih tvari tijekom održavanja ili popravka spremnika, pojave povratnog toka, neadekvatnog praćenja temperature čije povišenje za posljedicu ima rast bakterija, neadekvatne dezinfekcije ili križne veze s tehničkim, crnim ili sivim sustavima vode (CDC, 2019).

Za minimaliziranje rizika potrebno je higijenske postupke održavanja redovito provoditi, o čemu zapisi moraju biti dostupni na uvid prilikom inspekcije. Prije utovara vode na brod,



crijeva je potrebno ispirati mlazom pitke vode minimalno tri minute. Nakon korištenja, crijeva je potrebno isprati te poklopiti kapičama na oba kraja crijeva, zbog sprječavanja daljnjeg onečišćenja. Spremnici pitke vode moraju biti označeni riječima „pitka voda“, slovima visine najmanje 1,3 cm. Između spremnika pitke vode i vode koja ne služi za piće ne smije postojati križna veza. Smjer toka vode potrebno je prikazati strelicom, a unutar sustava prevenirati pojavu povratnog toka vode. Sredstva koja se koriste za premazivanje cijevi ne smiju biti izvor toksičnih tvari koje migriraju u pitku vodu. U cilju kontrole *Legionella* prilikom distribucije hladne vode temperatura ne smije prelaziti 25 °C, međutim to je teško ostvarivo u vrućim klimatskim uvjetima. Također, iz istog razloga, pri distribuciji tople vode temperatura ne smije biti ispod 49 °C. Sve cijevi i spremnici moraju biti izolirani kako bi se izbjegao raspon temperature od 25 do 50 °C, koji je posebno pogodan za razvoj *Legionella* (EU SHIP SAN ACT, 2016). Kontrolne mjere efikasnosti provedbe higijenskih postupaka obuhvaćaju ispitivanje osnovnih pokazatelja kakvoće vode, kao što su pH i rezidualni klor (raspon kretanja za klor kreće se od 0,2 do 5,0 mg/L). Mikrobiološku kakvoću vode potrebno je redovito provjeravati. Mjesečno se voda za ljudsku potrošnju ispituje na *E. coli* uzimanjem četiri slučajna uzorka vode. Provjera pokazatelja *Legionella* preporuča se svakih 6 mjeseci. Inspekcija cjevovoda provodi se rutinskim vizualnim pregledima svakih 12 mjeseci, a kontrola tankova najmanje jednom u dvije godine nakon ugradnje. Korektivne mjere poduzimaju se ako se ukaže da postojeće mjere ne djeluju učinkovito i to u najkraćem mogućem roku (EU SHIP SAN ACT, 2016). Cilj ovog rada bio je analizirati zdravstvenu ispravnost uzoraka vode uzetih na analizu s različitih vrsta brodova u razdoblju od 2002. do 2016. godine na području Primorsko-goranske županije. Ukupno je ispitano 478 uzoraka. Praćena je vremenska distribucija pokazatelja kakvoće vode po godinama, mjesecima odnosno sezonama ispitivanja. Provedeno je ispitivanje povezanosti fizikalno-kemijskih i mikrobioloških pokazatelja, koji se ispituju u rutinskoj analizi vode za piće. Također, analizirano je da li postoji razlika u kakvoći vode za piće, ovisno o vrsti subjekta koji dostavlja vodu na analizu.

Materijali i metode

Uzorkovanje vode

Prilikom uzorkovanja zabilježena je temperatura, vrijeme uzorkovanja, vrsta uzorka te vrsta i količina dezinficijensa. Količina vode koje se uzrokovala iznosila je 1 L. Provedena je inaktivacija klora u uzorku dodatkom natrij tiosulfata u spremnik s uzorkom. Uzorci su dostavljeni u laboratorij u najkraćem mogućem roku u hladnjacima u kojima je osigurana temperatura od 4 ± 2 °C.



Fizikalno-kemijski pokazatelji

Boja vode određivala se prema HRN EN ISO 7887:2012, pH vrijednost prema HRN EN ISO 10523:2012; mutnoća vode prema HRN EN ISO 7027-1:2016, elektrovodljivost prema HRN EN 27888:2008, permanganatni indeks (KMnO_4) prema EN ISO 8467:2001.

Mikrobiološki pokazatelji

Od mikrobioloških pokazatelja u uzorcima se ispitivao broj aerobnih mezofilnih kolonija na temperaturi inkubacije 22 °C i 37 °C (UBB/22 i UBB/37, prema HRN EN ISO 6222:2000) u razdoblju od 2002. do 2016. Od fekalnih indikatora u razdoblju od 2006. do 2016. ispitivane su ukupne koliformne bakterije (UK, prema HRN EN ISO 9308-1:2000 i HRN EN ISO 9308-1:2014), *Escherichia coli* (EC, prema HRN EN ISO 9308-1:2000 i HRN EN ISO 9308-1:2014) i crijevni enterokoki (ENT, prema HRN EN ISO 7899-2:2000). Prisutnost *Pseudomonas aeruginosa* (PA, prema HRN EN ISO 16266:2008) određivala se u razdoblju od 2014. do 2016. Ukupni broj kolonija (UBB) određivan je tehnikom ulijevanja ili „pour plate“ tehnikom, a UK, EC, ENT i PA tehnikom membranske filtracije.

Statistička obrada rezultata

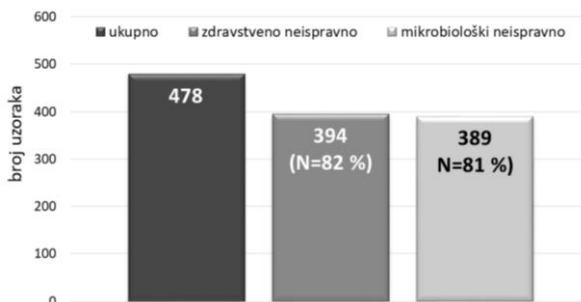
Rezultati su opisani deskriptivnom statistikom: relativnim frekvencijama, aritmetičkom sredinom (AS) i rasponom podataka (min – maks). Obzirom da je Kolmogorov-Smirinovljevo test pokazao da rezultati ne prate Gaussovu krivulju, obrađeni su primjenom neparametrijskih testova: Mann-Whitney U test, Kruskal-Wallis H test te Spearmanov koeficijent korelacije, na razini statističke značajnosti $p < 0,05$. Za statističku obradu prikupljenih podataka korišten je softverski paket Statistica (verzija 9.1).

Rezultati i rasprava

Na Slici 1 prikazan je ukupan broj ispitanih uzoraka vode s brodova u razdoblju od 2002. do 2016. ($N = 478$), s visokim brojem zdravstveno neispravnih uzoraka ($N = 394$; 82 %). Od fizikalno-kemijskih pokazatelja, kriterij mutnoće nije zadovoljen kod 5 % uzoraka (20/393), pH vrijednost nije bila u propisanom rasponu kod 3 % uzoraka (13/471), a kriterij za KMnO_4 nije zadovoljilo 2 % uzoraka (8/471). Od ispitanih mikrobioloških pokazatelja UBB/37 nije bio sukladan propisanim kriterijima kod 47 % (225/476), UBB/22 kod 30 % (136/458), UKB kod 6 % uzoraka (22/394), EC kod 2 % uzoraka (9/395), ENT kod 3 % (11/395), PA kod 13 % (24/184). Rezidualni klor ispitan je u samo 2 % uzoraka (12/478) i svi uzorci odgovarali su kriteriju. Dakle, fekalno onečišćenje (prisustvo indikatora fekalnog onečišćenja EC, ENT) zabilježeno je u malom broju uzoraka (15/396, 4 %), dok je najveći udio uzoraka (~ 50 %) bio zdravstveno neispravan zbog povišenog UBB. Grenfell (2008) je mišljenja da pokazatelj UBB,



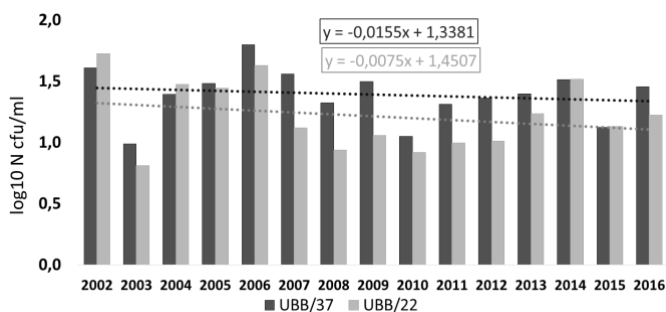
ispitan jednokratno, ne pruža dovoljno informacija te se ne treba ispitivati u slučajevima provođenja popravnih radnji, koje slijede nakon lošeg nalaza. On smatra da pokazatelji koji se u tim okolnostima ispituju trebaju biti direktnije povezani s javno-zdravstvenim interesom, primjerice rezidualni klor, koliformi, *E. coli* i enterokoki.



Slika 1. Broj ukupno ispitanih uzoraka, zdravstveno neispravnih i mikrobiološki neispravnih uzoraka vode uzetih na brodovima tijekom razdoblja 2002. – 2016.

Figure 1. Total number of tested samples, number of non-compliant samples and non-compliant to microbiological standards, taken on ships during the period 2002-2016

Pokazatelji mikrobiološke kakvoće vode, broj izraslih kolonija na temperaturama inkubacije 22 °C i 37 °C, praćeni su u periodu 2002. do 2016. g. Na Slici 2 može se uočiti da je trend kretanja za oba pokazatelja negativan. Najmanja srednja godišnja vrijednost za UBB/37 bila je 123,8 cfu/100 ml, a najveća 622,3 cfu/100 ml. Za UBB/22 zabilježene su nešto niže vrijednosti u odnosu na UBB/37, s rasponom kretanja srednjih godišnjih vrijednosti od 72,1 – 403,6 cfu/100 ml. Najveće vrijednosti broja kolonija na obje temperature zabilježene su 2006. i 2002. g., međutim između ispitivanih godina nije utvrđena statistički značajna razlika.

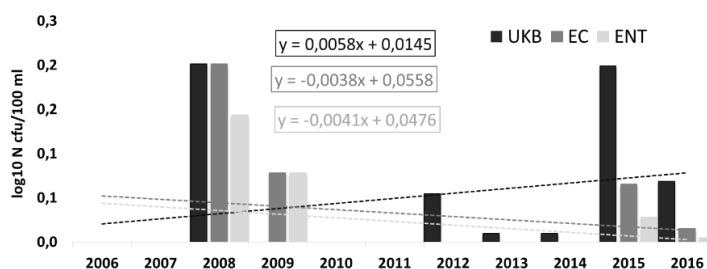


Slika 2. Trend kretanja broja kolonija pri temperaturama od 22 °C i 37 °C tijekom razdoblja 2002. – 2016.

Figure 2. Trend of the heterotrophic plate count (HPC) at the temperatures 22 °C (HPC/22) and 37 °C (HPC/37) during the period 2002-2016



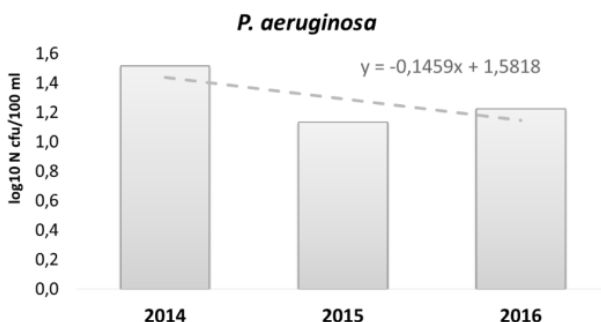
Na Slici 3 prikazane su srednje godišnje vrijednosti fekalnih indikatora (ukupnih koliformnih bakterija – UKB, *E. coli* – EC i enterokoka – ENT) za razdoblje od 2006. do 2016. godine. Statistička analiza podataka pokazala je da se srednje godišnje vrijednosti fekalnih indikatora u promatranom razdoblju značajno ne razlikuju. Najveći broj ukupnih koliformnih bakterija (UKB) zabilježen je 2008. i 2015. godine, s rastućim godišnjim trendom (raspon godišnjih srednjih vrijednosti od 0,0 – 40,7 cfu/100 ml). *E. coli* i enterokoki pokazali su najveći porast u 2008. g., s padajućim godišnjim trendom. Godišnje srednje vrijednosti za EC kretale su se od 0,0 – 3,6 cfu/100 ml, a za ENT 0,0 do 4,6 cfu/100 ml.



Slika 3. Trend kretanja broja fekalnih indikatora (UKB – ukupnih koliformnih bakterija; EC – *E. coli*; ENT – enterokoki) tijekom razdoblja 2006. – 2016.

Figure 3. Trend of the number of fecal indicators bacteria (FIB, TC – total coliform bacteria; EC – *E. coli*; ENT – enterococci) during the period 2006-2016

Pokazatelj kvalitete vode *P. aeruginosa* rutinski se prati u vodi za ljudsku potrošnju od 2014. godine. Slika 4 prikazuje negativan trend kretanja broja kolonija PA u razdoblju 2014. do 2016. g. Najveći broj poraslih bakterija zabilježen je 2014. g., međutim razlike u srednjim godišnjim vrijednostima broja kolonija nisu bile statistički značajne. Godišnje srednje vrijednosti varirale su od 0,2 cfu/100 ml (2014. g.) do 137,1 cfu/100 ml (2016. g.).

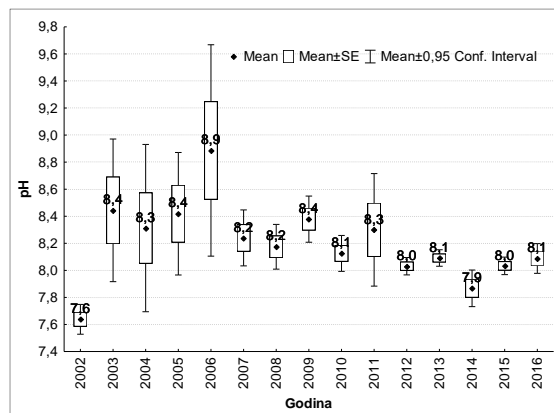


Slika 4. Trend kretanja broja kolonija *P. aeruginosa* u razdoblju 2014.– 2016.

Figure 4. Trend of the number of colonies of *P. aeruginosa* during the period 2014–2016

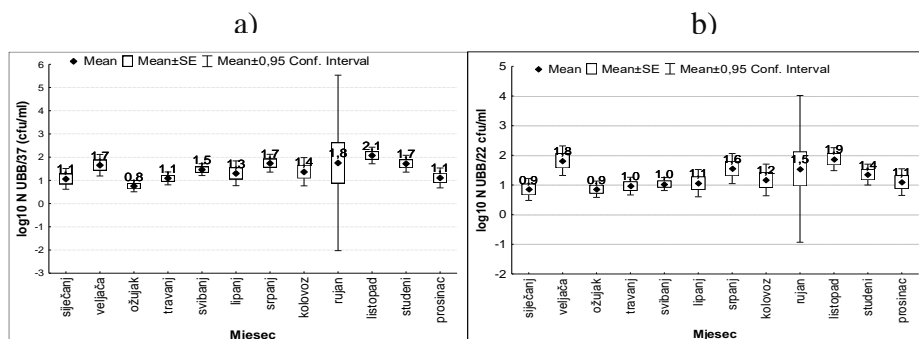


Na Slici 5 prikazane su srednje vrijednosti pH u razdoblju od 2002. do 2016. godine. Kruskal-Wallis testom i *post-hoc* analizom utvrđena je statistički značajna razlika u vrijednostima pH između godina (K-W test, $H(14, N = 450) = 80,069$, $p < 0,0001$). Parametar pH bitan je zbog učinkovitosti dezinfekcije, pri čemu je učinak najveći kod slabo kisele do neutralne pH vrijednosti (Canadian Chlorine Coordinating Committee, 2003). Najveća vrijednost pH zabilježena je 2006. g. (maks. pH = 11,3., sr. god. vr. = 8,9), kada je ujedno zabilježen i najveći porast ukupnog broja bakterija (UBB/22 i UBB/37), pokazatelja koji primarno ukazuju na učinak dezinfekcije. Iz navedenog proizlazi da u 2006. godini dezinfekcija vode nije adekvatno provedena.



Slika 5. pH vrijednosti u razdoblju 2002.– 2016.
Figure 5. pH values during the period 2002–2016

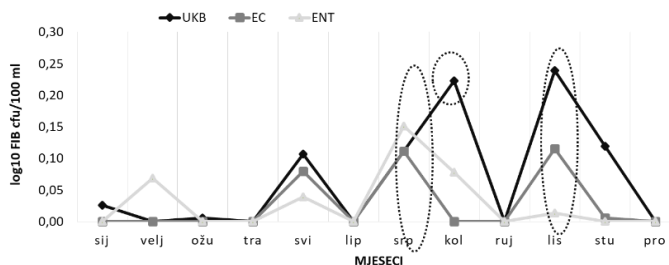
Kruskal-Wallis i *post hoc* analiza ukazali su na statistički značajnu mjesečnu razliku u UBB/37 i UBB/22 (K-W test, $H(11, N = 457) = 46,802$, $p < 0,0001$). Najveći porast zabilježen je u listopadu, a najmanji u ožujku i siječnju (Slika 6).



Slika 6. Srednje mjesečne vrijednosti a) UBB/37 i b) UBB/22 tijekom razdoblja 2002. – 2016.
Figure 6. Mean monthly values of a) Heterotrophic Plate Count at 37 °C (HPC/37) and b) Heterotrophic Plate Count at 22 °C (HPC/22) during the period 2002-2016

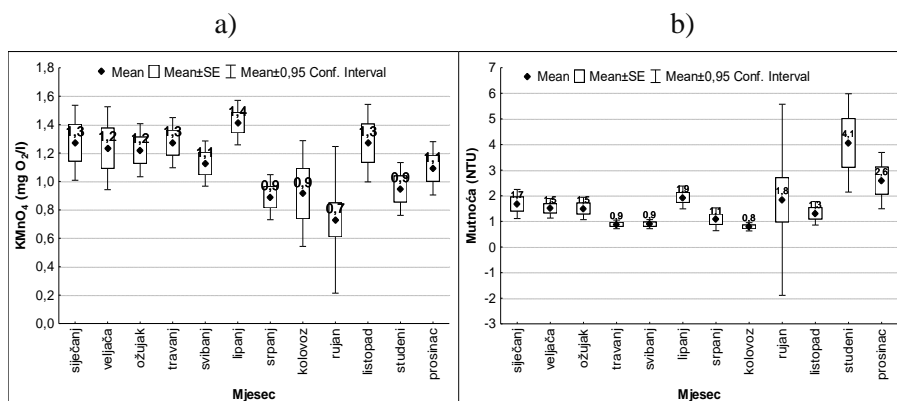


Porast fekalnih koliformnih bakterija (FIB = UKB, EC, ENT) bio je najveći u srpnju i listopadu, a UKB su pokazale su pik i u kolovozu (Slika 7), iz čega je vidljivo da porastu fekalnih indikatorskih bakterija (FIB-a) pogoduje viša temperatura vode, međutim uočene razlike nisu bile statistički značajne.



Slika 7. Srednje mjesečne vrijednosti FIB (UK, EC, ENT) tijekom razdoblja 2006. – 2016.
Figure 7. Mean monthly values of Faecal Indicator Bacteria (FIB = TC – Total Coliform, EC – *E. coli*, ENT – enterococci) during the period 2006-2016

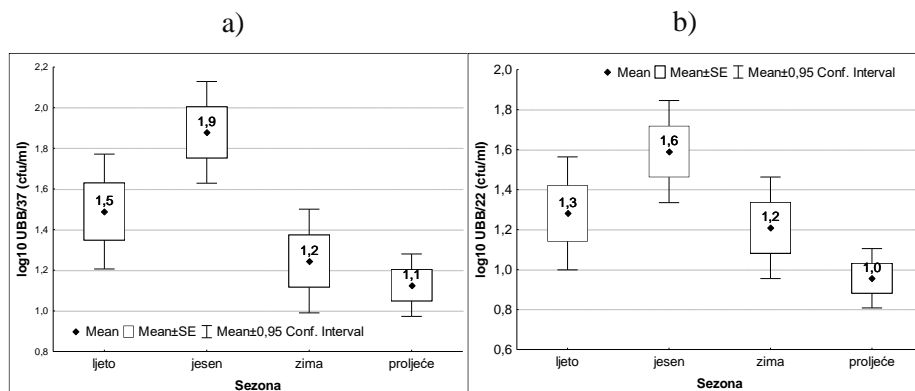
Najveća srednja godišnja vrijednost utroška KMnO_4 izmjerena je u lipnju (1,4 mg/l O_2), a najniža u rujnu (0,7 mg/l O_2) (K-W test, $H(11, N = 450) = 39,338, p < 0,0001$), Slika 8a. Najviša srednja godišnja vrijednost mutnoće mjerena je u studenom (4,1 NTU), a najniža u kolovozu (0,8 NTU) (K-W test, $H(11, N = 393) = 51,666, p < 0,0001$). Razlike u mjesecima bile su statistički značajne. Iz navedenog se može zaključiti da zamućenju vode pogoduju zimski mjeseci, kada su oborine intenzivnije, a opterećenju vode biološki razgrađivom organskom tvari topli lipanjski uvjeti (Slika 8b).



Slika 8. Srednje mjesečne vrijednosti a) mutnoće i b) KMnO_4 kao pokazatelja organskog opterećenja tijekom razdoblja 2002. – 2016.
Figure 8. Mean monthly values of a) KMnO_4 and b) turbidity as indicators of organic matter during the period 2002-2016



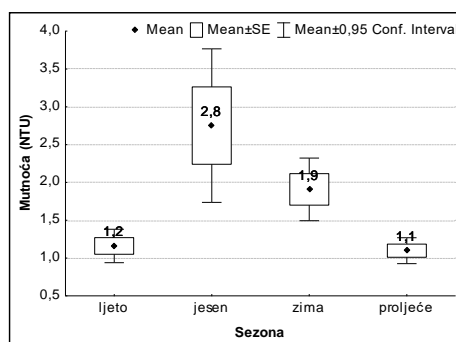
Parametri UBB/37 (Slika 9a) i UBB/22 (Slika 9b) statistički značajno su povećani tijekom jeseni, kada je temperatura vode još relativno visoka (K-W test, $H(3, N = 457) = 27,792$, $p < 0,0001$). Najmanji broj izraslih kolonija se javlja u proljeće.



Slika 9. Srednje sezonske vrijednosti a) UBB/37 i b) UBB/22 tijekom razdoblja 2002. – 2016.

Figure 9. Mean seasonal values a) Heterotrophic Plate Count at 37 °C (HPC/37) and b) Heterotrophic Plate Count at 22 °C (HPC/22) during the period 2002-2016

Istu sezonsku dinamiku prati i pokazatelj kakvoće vode – mutnoća. Statistički značajne (K-W test, $H(3, N = 390) = 26,453$, $p < 0,0001$) najviše vrijednosti mutnoće vode zabilježene su u jesen (srednja godišnja vrijednost = 2,8 NTU), a najniže u proljeće (srednja godišnja vrijednost = 1,1 NTU) (Slika 10).



Slika 10. Srednje sezonske vrijednosti mutnoće tijekom razdoblja 2002. – 2016.

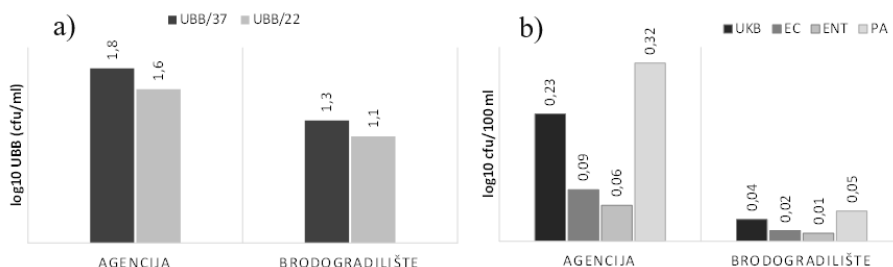
Figure 10. Mean seasonal turbidity values during the period 2002-2016

Na Slici 11 prikazane su srednje vrijednosti rezultata mikrobioloških pokazatelja u uzorcima vode s brodova koji su na analizu u laboratorij doneseni na zahtjev agencije ili brodogradilišta. Mann-Whitney testom utvrđene su statistički značajno veće vrijednosti svih ispitanih mikrobioloških pokazatelja (UBB/37, UBB/22, UKB, EC, ENT, PA) u



uzorcima vode koji su doneseni od strane brodarskih agencija u odnosu na uzorke koji su analizirani na zahtjev brodogradilišta.

Korelacijskom analizom utvrđena je uglavnom dobra pozitivna korelacija između različitih mikrobioloških pokazatelja ($r_s = 0,1 - 0,5$, $p < 0,05$), dok je korelacija između fizikalno-kemijskih i mikrobioloških pokazatelja bila slabija.



Slika 11. a) broj UBB/22 i UBB/37; b) broj FIB (FIB – faecal indicator bacteria = UKB; EC, ENT) & PA u uzorcima vode dospjelih na analizu putem agencije vs brodogradilište, u razdoblju od 2002. do 2016. g.

Figure 11. a) Number of Heterotrophic Plate Count at 37 °C (HPC/37) and at 22 °C (HPC/22); b) number of Faecal Indicator Bacteria (TC = total coliforms; EC – *E. coli*, ENT - enterococci) & *P. aeruginosa* (PA), in water samples at the request of the agency vs shipyard, during the period from 2002 to 2016

Za pokazatelj UBB/37 u agencijskim uzorcima srednja vrijednost dobivenih rezultata bila je 497,1 cfu/ml, a u uzorcima brodogradilišta 293,2 cfu/ml (M-W test, $Z = 4,457$, $p < 0,0001$); za UBB/22 410,8 cfu/ml vs 239,0 cfu/ml (M-W test, $Z = 4,005$, $p < 0,0001$); za UKB 30,1 cfu/100 ml vs 0,7 cfu/100 ml (M-W test, $Z = 4,492$, $p < 0,0001$); za EC 2,9 cfu/100 ml vs 0,2 cfu/100 ml (M-W test, $Z = 2,197$, $p = 0,028$); za ENT 1,7 cfu/100 ml vs 0,1 cfu/100 ml (M-W test, $Z = 2,354$, $p = 0,012$); za PA = 56,6 cfu/100 ml vs 12,9 cfu/100 ml (M-W test, $Z = 2,152$, $p < 0,0001$). Dobiveni rezultati ukazuju na bolje funkcioniranje sustava i bolju educiranost osoblja unutar brodogradilišta. Obzirom na nepostojanje propisane obaveze ispitivanja pokazatelja *Legionella* u vodi za piće prema nacionalnoj legislativi, niti jedan uzorak nije ispitan na ovaj pokazatelj, što EU SHIPSAN ACT (2016) preporučuje dva puta godišnje.

Zaključci

U uzorcima vode za piće s brodova utvrđen je vrlo visok (> 80 %) udio zdravstveno neispravnih uzoraka. Uzrok neispravnosti u najvećem broju slučajeva bilo je mikrobiološko onečišćenje, od čega je u 50 % slučajeva bio povišen ukupan broj kolonija (UBB). Promatrajući po godinama, najveći porast UBB pri 22 °C i 37 °C zabilježen je 2002. i 2006. g.) najveći porast FIB (EC & ENT zabilježen je 2008. g., UKB 2008. i



2015. g., PA 2014. g. Kod svih je pokazatelja, izuzev KB, zabilježen silazni trend. Promatrajući fizikalno-kemijske pokazatelje, najveća pH vrijednost zabilježena je 2006. g., što se podudara s najvišim vrijednostima UBB-a, a ukazuje na smanjenu efikasnost dezinfekcije. Promatrajući po mjesecima, najveći porast UBB/37, UBB/22, FIB-a i PA zabilježen je u listopadu (za FIB i u srpnju), najveće organsko opterećenje vode (KMnO_4) izmjereno je u lipnju a najveća mutnoća vode u studenom. Promatrajući prema sezonama, najveći porast UBB/37, UBB/22 i mutnoće zabilježen je tijekom jeseni. Uspoređujući agencije vs brodogradilišta, bolja kakvoća vode zabilježena je kod brodogradilišta. Korelacijska analiza pokazala je uglavnom dobru korelaciju između različitih mikrobioloških pokazatelja, te nešto slabiju između fizikalno-kemijskih i mikrobioloških pokazatelja. U cilju efikasnije kontrole kakvoće vode i povećanja zaštite potrošača potrebno je na brodovima rutinski ispitivati koncentraciju rezidualnog klora i prisutnost *Legionella*.

Literatura

- Canadian Chlorine Coordinating Committee: Drinking Water Chlorination, A Review of Disinfection Practices and Issues, 2003
http://www.nesc.wvu.edu/ecommerce/products/DW_PublicEducation/DWBLPE114DL.pdf
(pristupljeno 1.7.2019.)
- Centers for Disease Control and Prevention (CDC), <http://www.cdc.gov/nceh/vsp> (pristupljeno 12.04.2017.)
- EU SHIPSAN ACT, European Manual for Hygiene Standards and Communicable Diseases Surveillance on Passenger Ships, Greece, 2016. (73-85)
https://www.landlaeknir.is/servlet/file/store93/item29900/EU_Manual_Second_Edition.pdf
(pristupljeno 2.7.2019.)
- Grenfell, P., Little, C.L., Surman-Lee, S., Greenwood, M., Averbs, J., Westacott, S., Lane, C., Nichols, G. (2008): The microbiological quality of potable water on bord ships docking in the UK and the Channel Islands: an association of Por t Health Authorities and Health Protection Agency Study, J Water Health 6(2):215-24. DOI: 10.2166/wh.2008.045
- World Health Organization (WHO): Guide to ship sanitation, 2011.
https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/43193/9789241546690_eng.pdf?sequence=1
(pristupljeno 1.6.2019.)
- World Health Organization (WHO): Legionella and the prevention of legionellosis, Geneva, 2007.
https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/43233/9241562978_eng.pdf?sequence=1&isAllowed=y (pristupljeno 15.6.2019.)



DRINKING WATER QUALITY ON SHIPS

UDC: 543.3 : 623.828.5

**Darija Vukić Lušić^{1,2}, Ema Javornik², Arijana Cenov¹, Vanda Piškur¹,
Dražen Lušić², Daniela Glažar Ivče¹, Željko Linšak^{1,2}**

¹Teaching Institute of Public Health, Krešimirova 52 a, 51000 Rijeka, Croatia

²University of Rijeka, Faculty of Medicine, Braće Branchetta 20, 51000 Rijeka, Croatia

original scientific paper

Summary

Due to the increasing development of nautical tourism, the quality of drinking water on boats has an increasingly important role. The aim of this paper was to analyze the results of water quality on different types of vessels in the Primorje-Gorski Kotar County, during the 15-year period from 2002 to 2016. A total of 478 samples were analyzed on the basic microbiological and physical-chemical indicators, using standard ISO methods. The results of testing of water quality showed that there was a statistically significant difference between years, months, seasons as well as between the type of operator that supplies the water to the analysis. All microbiological indicators, with the exception of total coliform bacteria, have a downward trend. The number of colonies (HPC – heterotrophic plate count) and *P. aeruginosa* has the highest increase in October, as well as indicators of fecal contamination (*E. coli* and enterococci), which appear in elevated concentrations during the summer. Samples delivered by shipyards are of better quality than those delivered by shipping agencies. In order to effectively control the quality of drinking water as well as improvement of the consumer protection, measurement of the residual chlorine concentration and *Legionella* detection should be routinely investigated.

Keywords: water quality, ships, microbiological contamination, water safety plan, disinfection

Vodooskrbni sustavi i odvodnja /
Water supply and sewage systems



APPLICATION OF SODIUM HYDROXIDE AS A PRECIPITATING AGENT FOR THE REMOVAL OF COPPER AND NICKEL FROM WATER

UDC: 628.316.12 : 544.723

Halid Junuzović, Amra Selimović*, Sabina Begić, Abdel Đozić

*University of Tuzla, Faculty of Technology, Univerzitetska 8, 75000 Tuzla, Bosnia and Herzegovina
original scientific paper*

Summary

Water of high content of heavy metals can have negative effects on all living organisms that consume it or live in it, including microorganisms, plants, animals and humans. Chemical precipitation is the most commonly used method for removing heavy metals from water, and various chemical reagents which can be used as precipitants are available: sodium hydroxide, calcium hydroxide, sodium carbonate, calcium carbonate, etc. The amount and quality of the resulting precipitate has a direct effect on the efficiency of removing heavy metals from water. In this paper, the influence of sodium hydroxide as a precipitating agent on the efficiency and removal of copper and nickel from their monocomponent aqueous solutions of high and low initial concentrations of metals was investigated.

Keywords: heavy metals, water treatment, sodium hydroxide, copper, nickel

Introduction

One of the main causes of industrial pollution is the discharge of effluents containing heavy metals (Badmus et al., 2007). The most common toxic heavy metals in wastewater include arsenic, lead, mercury, cadmium, chromium, copper, nickel, silver, and zinc (Oghenerobor et al., 2014). Heavy metals, including copper, zinc and chromium are actually required by the body in small amounts, but can also be toxic in larger doses (Akpör et al., 2010). These toxic materials may be derived from mining operations, or reefing, sludge disposal, fly ash from incinerators, the processing of radioactive materials, metal plating, or the manufacture of electrical equipment, paints, alloys, batteries, pesticides or preservatives (Tharannum et al., 2011). Removal of heavy metals from industrial wastewaters can be accomplished through various treatment options, including such unit operations as chemical precipitation, coagulation, complexation, activated carbon adsorption, ion exchange, solvent extraction, foam flotation, electro-deposition, cementation, and membrane operations (Gunatilake, 2015). Chemical precipitation is one of the most widely used method for heavy metal removal from inorganic effluent in industry due to its simple operation (Barakat, 2011).

*amra.selimovic@untz.ba



It is a process in which undesirable soluble metallic ions and certain anions are removed from water or wastewater by conversion to an insoluble form with a precipitant agent (Lawrence et al., 2005). So dissolved metals are removed by the simplest separation or filtration. Adjusting the pH of the aqueous solution of metal ions to alkaline conditions is a major parameter that significantly improves the removal of heavy metals by chemical precipitation (Agustiono Kurniawan et al., 2006). After fine-tuning the pH, the soluble metal ions are changed to the dissolved solid through reacting with a precipitant agent (Azimi et al., 2017).

Chemical precipitation includes: hydroxide, carbonate and sulfide precipitation. In the case of hydroxide precipitation, the agent is added to increase the pH value, with the ultimate goal to reduce the metal ion solubility.

The hydroxide precipitation reaction is:



The purpose of this research was to study the effect of initial concentrations of Cu(II) and Ni(II) and pH of their aqueous solutions on the efficiency of their precipitation as well as to remove them from monocomponent aqueous solutions using sodium hydroxide (NaOH) as a precipitating agent.

Materials and methods

The following grades for chemicals were used in the experimental part of this research: copper (II) nitrate trihydrate (Pliva, Zagreb, Croatia), nickel nitrate hexahydrate (Semikem, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina), copper standard solution 1000 mg/L (Cu^{2+} in 0.5 mol/L nitric acid) (from $Cu(NO_3)_2$) from Merck and nickel standard solution 1000 mg/L (Ni^{2+} in 0.5 mol/L nitric acid) (from $Zn(NO_3)_2$) from Merck, nitric acid, min. 65% (Lach-Ner, Czech Republic), sodium hydroxide, molar concentration 0.1 mol/L (Fluka).

All laboratory glassware, plastic ware, pipette tips and storage bottles were washed at least three times with a detergent, rinsed with de-ionized water, and then soaked in aqueous nitric acid solution and finally rinsed with de-ionized water and allowed to dry naturally. Aqueous solution of sodium hydroxide with molar concentration of 0.1 mol/L was used as precipitant. The solution was prepared by dilution with de-ionized water. For each heavy metal, its monocomponent aqueous solution initial concentrations (500 and 50 mg/L) were prepared. Preparation of metal ion aqueous solutions was performed as follows: metals, which are in the form of nitrate salts, were accurately weighed, then quantitatively transferred to volumetric flasks of 1 dm³ and diluted to the mark with de-ionized water. Each aqueous solution was homogenised, its initial pH value was measured and the chemical precipitation process was performed with these samples. In order to evaluate the effect of pH on the removal efficiency, precipitation experiments were conducted with



different pH conditions, by adding increasing quantities of the precipitation agent to monocomponent aqueous solutions of Cu^{2+} i Ni^{2+} . Sodium hydroxide volumes used in experiments are given in Table 1.

The precipitation procedure was carried out by transferring 100 mL of metal ion solution of the appropriate concentration to a 250 mL laboratory glass. Then, a specific volume of precipitant was added to the laboratory glass and mixed with the solution by a magnetic stirrer at a rate of 300 rpm, and total mixing time was 5 min. After the required mixing time, the pH of the solution was measured and the filtration of aqueous solution of heavy metals was carried out. The Whatman NO.42 filter paper was used to remove precipitates. Each filtrated sample was stored in polyethylene bottle till analysis.

Table 1. Volumes of NaOH added to monocomponent aqueous solutions of Cu^{2+} i Ni^{2+}

Initial concentrations of heavy metals in water	Volumes of 0,1 mol/LNaOH (mL) for precipitation of heavy metals					
500 mg/L Cu^{2+}	5,00	15,00	15,50	16,00	16,50	20,00
50 mg/L Cu^{2+}	0,05	0,20	1,00	1,50	1,51	5,00
500 mg/L Ni^{2+}	0,05	9,00	15,00	18,00	25,00	35,00
50 mg/L Ni^{2+}	0,07	0,150	0,50	1,00	2,00	5,00

Removal of copper and nickel from their aqueous solutions using sodium hydroxide was determined by the analysis of initial Cu^{2+} and Ni^{2+} concentrations in the samples before the treatment and their concentrations after the treatment with NaOH and filtration of samples.

Atomic absorption spectrometric (AAS) methods are very suitable methods for monitoring the levels of heavy metals in waters (Kojuncu et al., 2004). This is because the technique offers sufficient sensitivity for the determination of most metals and metalloids and is relatively interference free (Hill and Fisher, 2017). An air/acetylene flame was used for the excitation of the metal ions. Specific hollow cathode lamps of characteristic wavelength and slit width were used for the estimation of each element. The drawing of the calibration curve was performed using a 0.2, 1, 5, 7 and 10 mg/L standard solutions of Pb^{2+} and 0.2, 0.5, 1, 1.5 and 2 mg/L standard solutions of Zn^{2+} and their absorbance was measured by FAAS.

The obtained equations of calibration curves were $y = 0,1963x - 0,012$, $R^2 = 0,9986$ for copper and $y = 0,043x + 0,0482$, $R^2 = 0,9951$ for nickel.

The following equation (2) was used for the calculation of removal efficiency:

$$E_r = \frac{c_0 - c_1}{c_0} \cdot 100\% \quad (2)$$

where E_r (%) is the removal efficiency, C_0 (mg/L) is the initial concentration of heavy metal in untreated sample and C_1 (mg/L) is the final concentration of heavy metal, after precipitation and filtration of the sample. The effect of the initial concentration on the



removal efficiency was assessed by determining the removal efficiency from monocomponent aqueous solutions of 50 and 500 mg/L for each heavy metal.

Results and discussion

To remove the Cu^{2+} and Ni^{2+} ions from their monocomponent aqueous solution, a concentration of 50 and 500 mg/L with NaOH was used. The results of the efficiency of the removal of copper and nickel from their monocomponent aqueous solutions of the initial concentration (500 mg/L) are shown in Figure 1.

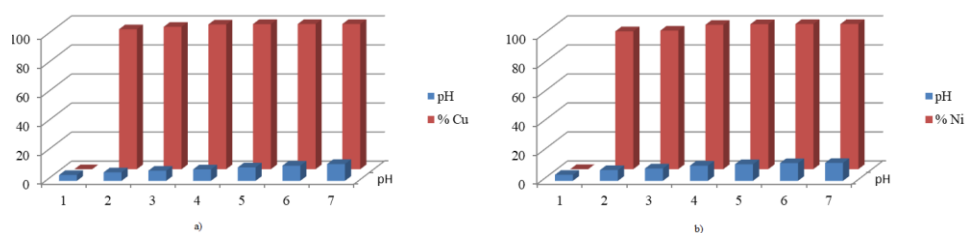


Figure 1. Effect of pH on the efficiency of removing a) Cu^{2+} and b) Ni^{2+} from their monocomponent aqueous solutions of initial concentrations 500 mg/L

Based on the data from Table 1 and Figure 1, it can be seen that increasing the volume of the precipitate added to the aqueous solution of heavy metals results in an increase in the pH of the treated samples, resulting in an increased efficiency in the removal of heavy metals. The high efficacy of the removal at a higher pH is associated with a higher concentration of OH^- ions in the solution which react with metal ions and create insoluble precipitates that can be removed from their solution by filtration. The removal efficiency for copper was 96.335% at a pH of 5.89, and for nickel it was 94.964% at a pH of 7.40. By further increasing the pH, the removal rate for both metals increased linearly. Thus, the maximum removal efficiency for copper was 99.990% at a pH of 11.60, while the nickel was completely removed at a pH of 12.23.

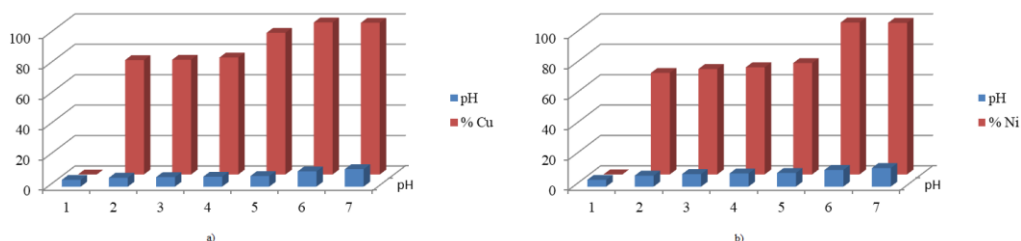


Figure 2. Effect of pH on the efficiency of removing a) Cu^{2+} and b) Ni^{2+} from their monocomponent aqueous solutions of initial concentrations 50 mg/L



The efficiency of the removal of lead and zinc ions from their monocomponent aqueous solutions at an initial concentration of 50 mg/L is shown in Figure 2. Based on Figure 2, it can be clearly seen that increasing the pH to 5.91 percent of the removal was 72.246%, which is less than its initial concentration of 500 mg/L. Further addition of precipitate increased its pH value and removal rates. Thus, complete removal of copper ions was achieved at a pH of 10.00. Similar values of the efficiency of removal had nickel. The percentage of the nickel removal was 66.824% at a pH of 7.28 compared to its initial concentration of 500 mg/L when it was 94.964% at a pH of 7.40. The maximal efficacy of the removal was 99.944% at a pH of 11.00. At a lower concentration of 50 mg/L, maximum nickel removal has not been achieved.

According to the experimental data obtained using the NaOH solution, the residual concentration of copper ions decreases with the increase of the pH and also with the increase of the initial concentration. The volume of NaOH solution required for the precipitation of copper and to reach the final pH = 11 also increases. (Negrea et al., 2008).

Conclusion

Chemical precipitation of soluble metal ions as insoluble metal hydroxides is a simple method for removing metals contained in water based on the pH changes. Sodium hydroxide proved to be an effective and relatively cheap means for removing Cu^{2+} and Ni^{2+} from their monocomponent aqueous solutions of initial concentrations of 50 and 500 mg/L for both metals. This method achieved the maximum removal of both heavy metals. The maximum removal efficiency for copper was achieved at a lower concentration of 50 mg/L at a pH of 10.04, while the maximum removal efficiency for nickel was at a concentration of 500 mg/L at a pH of 12.23. With both metals, further increase in the pH above the optimal level yielded the dissolution of the insoluble precipitates again to the solution.

References

- Agustiono Kurniawan, T., Gilbert, Y.S., Wai-Hung Lo, C., Sandhya, B., (2006) Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, *Chemical Engineering Journal* 118 (2006) 83–98, doi:10.1016/j.cej.2006.01.015
- Akpor O. B., Muchie M. (2010): Remediation of heavy metals in drinking water and wastewater treatment systems: Processes and applications, *International journal of Physical sciences*, DOI: 10.5897/IJPS
- Azimi, A., Azari, A., Rezakazemi, M., Ansarpour, M. (2017): Removal of heavy metals from industrial wastewaters: a review, *ChemBioEng Rev* 2017,4, No. 1. DOI: 10.1002/cben.201600010
- Badmus, M.A.O., Audu, T.O.K., Anyata, B.U. (2007): Removal of heavy metal from industrial wastewater using hydrogen peroxide: Full Length Research Paper, *African Journal of Biotechnology* Vol. 6 (3), pp. 238-242.
- Barakat, M.A., (2011): New trends in removing heavy metals from industrial wastewater, *Arabian Journal of Chemistry* Volume 4, Issue 4, pp. 361-377.



- Gunatilake, S.K. (2015): Methods of Removing Heavy Metals from Industrial Wastewater, Journal of Multidisciplinary Engineering Science Studies, SSN: 2912-1309 Vol. 1 Issue 1.
- J.Hill, S., S.Fisher, A., (2017): Atomic Absorption, Methods and Instrumentation“ Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Third Edition) 2017, Pages 37-43.
- Kojuncu, Y., Majda Bundalevska, J., Ay, U., Čundeveva, K., Stafilov, T., Akcin, G. (2004): Atomic Absorption Spectrometry Determination of Cd, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn, and Tl Traces in Seawater Following Flotation Separation, SEPARATION SCIENCE AND TECHNOLOGY, Vol. 39, No. 11, pp. 2751–2765, 2004.
- Lawrence K., W., David A., V., Yan, Li., Nazih K., S. (2005): Physicochemical Treatment Processes, Humana Press, pp. 141-197.
- Negrea, A., M. Ciopec, M., Lupa, L., Muntean, C., Negrea, P. (2008): Studies regarding the copper ions removal from waste waters, Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ. (Timișoara), Volume 53(67), 1-2, 2008.
- Oghenerobor Benjamin, A., Gladys Onolunose, O., Tomilola Debby, O., (2014): Heavy metal pollutants in effects and remediation, Advances in Bioscience and Bioengineering, 2014; 2(4): 37-43 DOI: 10.11648/j.abb.20140204.11.
- Tharannum , S., Krishnamurthy V., Mahmood, R. (2011): Chromium distribution seasonwise in effluent samples sourced from electroplating industries of Bangalore city, India, IPCBEE vol.18.



ANALIZA DOSADAŠNJE PROVEDBE I SMJERNICE ZA POBOLJŠANJE KVALITETE VODOOPSKRBNOG SUSTAVA SUKLADNO ZAKONODAVNOM OKVIRU U REPUBLICI HRVATSKOJ

UDK: 628.1 : 167.6(497.5)

Save Španja, Ivana Primorac*, Sanda Šikić, Davor Tomičić

IDT d.o.o., K. P. Svačića 16, 31000 Osijek, Hrvatska

stručni rad

Sažetak

Republika Hrvatska (RH) obvezna je osigurati održivi vodoopskrbni sustav (VS) sukladno zakonskoj legislativi koja proizlazi iz smjernica i direktiva Europske unije (EU). Trenutno stanje vodoopskrbnog sustava velikog dijela RH ne zadovoljava važeće zakonodavne okvire. Najveći problemi se vežu uz: dotrajalost cjevovoda, loše održavanje i velike gubitke cjelokupnog sustava i loše kakvoće dostavljene vode krajnjim potrošačima. Osim navedenog, postoji veliki broj naselja većih od 50 stanovnika koji nemaju osiguran adekvatan pristup pitkoj vodi što dodatno pogoršava demografsku sliku ruralnih dijelova RH te je nužna za globalno rješavanje problema. Ovaj rad daje presjek zakonodavnog okvira kojeg je potrebno osigurati kroz provedbu poboljšanja vodoopskrbnog sustava kao i prikaz glavnih problema s kojim se susreću isporučitelji vodnih usluga. Zaključno su obrađene okvirne smjernice za njihovo rješavanje, što uključuje povećanje stupnja opskrbljenosti stanovništva na vodoopskrbni sustav, rekonstrukciju postojećeg sustava, unapređenje upravljanja javnim vodoopskrbnim sustavima okrupnjivanjem isporučitelja sustava, smanjenje gubitaka vode, primjenu novih sustava kontrole na mreži provedbom investicijskih projekata sufinanciranjem iz EU fondova.

Ključne riječi: sustav javne vodoopskrbe, zakonski okviri, EU fondovi, poboljšanje vodoopskrbnih sustava

Uvod

Voda kao nezamjenjiv prirodni resurs čini osnovu funkcioniranja ljudskih života. Razvitkom društva povećavaju se potrebne količine vode za svakodnevno obavljanje ljudskih aktivnosti i daljnji napredak društva što posljedično dovodi i do povećanog ugrožavanja vodnih resursa i okoliša (Strategija upravljanja vodom, 2008). Osiguravanje dostatnih količina kvalitetne vode predstavlja socijalno, ekonomsko i političko pitanje svake države (Bonacci, 2019) uključujući i Republiku Hrvatsku. Iako posjeduje veliko vodno bogatstvo, RH se suočava s nedostatnim količinama potrebne vode za piće zbog nejednolike prostorno i količinski raspodijeljenom vodom. Glavni pokretač rješavanja navedenog problema je ispunjavanje koncepta održivog razvoja upravljanja vodama, odnosno uspostavljanje ravnoteže između korištenja resursa za poboljšanje života i

*ivana@idt-inzenjering.hr



poticanja gospodarstva te zaštite resursa i njihovo održavanje (Strategija upravljanja vodom, 2008). Uklaskom u Europsku Uniju, RH se obvezala usvojiti sva prava i obveze na kojima se zasniva EU, a pri tome i provedbu vodno-komunalne infrastrukture primjenjujući Direktivu o kvaliteti vode namijenjenih za ljudsku potrošnju 98/82/EZ od 3.11.1998. g. i Direktivu o pročišćavanju komunalnih otpadnih voda 91/271/EZ od 21.05.1991. g., usklađujući svoj pravni okvir sa zakonodavnim okvirom EU. Cilj Direktive je zaštita ljudskog zdravlja od negativnih učinaka od bilo kakvog zagađenja vode namijenjene za ljudsku potrošnju osiguranjem njezina zdravlja i čistoće (Official Journal of the European Communities, 1998).

Analiza postojećeg stanja i zatečeni problemi na vodoopskrbnom sustavu

Javnu vodoopskrbu (JV) u RH karakterizira vrlo složena situacija – veliki broj isporučitelja vodne usluge, nedostatna priključenost, znatan udio sanitarno neispravne vode, veliki gubici unutar sustava, dotrajalost postojećeg sustava i dr. (Višegodišnji program gradnje komunalnih vodnih građevina, 2015). Jedan od glavnih uzroka takve situacije je izrazito nepovoljan razmještaj stanovništva formiranih u manjim naseljima s disperznom naseljenošću kao posljedica povijesnog razvoja velikog broja gradova i općina kao i veliki broj isporučitelja vodnih usluga koji često dijele nadležnosti nad tehničko-tehnološkom vodoopskrbnom cjelinom (Strategija upravljanja vodom, 2008). Osim toga, dio isporuke vode namijenjene za ljudsku potrošnju obavlja se putem neadekvatno organiziranih tvrtki ili udruga građana, što otežava kapitalna ulaganja i održavanje takvih sustava te dovodi u pitanje sigurnost vodoopskrbe kao i ispunjenje potreba za daljnjim unaprjeđenjem postojećeg sustava ili organizacije na vodoopskrbnom području zbog njihovog različitog stupnja uspješnosti i standarda, odnosno različite razine usluga. Javna vodoopskrba u RH je organizirana preko 157 isporučitelja vodnih usluga (IVU) koji imaju problema s pokrivenošću vodoopskrbnim sustavom poglavito u ruralnim krajevima, ali i sa dinamikom priključivanja na već postojeći sustav vodoopskrbe. Opskrba vodom se u RH obavlja i preko velikog broja lokalnih vodovoda (ukupno 241) čija se količina godinama smanjuje (Ujević Bošnjak i Gajšak, 2018) kao rezultat povećanja priključenosti stanovništva na vodoopskrbne sustave (Višegodišnji program gradnje komunalnih vodnih građevina, 2015). Značajan udio stanovništva (12 %) opskrbu vodom rješava individualnim putem, stoga se provedbom Direktive planira uključiti i taj dio stanovništva u kontrolirane, zatvorene sustave vodoopskrbe. U cilju rješavanja navedenih problema u srpnju 2019. godine RH donosi „paket vodnih zakona“ koji uključuju: Zakon o vodnim uslugama (NN 66/19), Zakon o vodama (NN 66/19), Zakon o izmjenama i dopunama zakona o financiranju vodnog gospodarstva (NN 66/19).

RH ima značajan stupanj pokrivenosti područja s uslugom javne vodoopskrbe (93 %), odnosno područja na kojem stanovništvo ima mogućnost priključenja, dok je stupanj priključenosti procijenjen na 87 % (Ujević Bošnjak i Gajšak, 2018,) što je manje u odnosu



na druge Europske zemlje. Pri tomu, broj priključenih građana znatno oscilira po županijama, odnosno komunalnim poduzećima (Strategija upravljanja voda, 2008).

Značajan utjecaj na današnje stanje vodoopskrbnog sustava su i ratna zbivanja 1990-tih godina kada je održavanje vodoopskrbnog sustava bilo neizvedivo. Procijenjena šteta na vodoopskrbnom sustavu uslijed ratnih zbivanja se procjenjuju na 800 milijuna USD (Strategija upravljanja voda, 2008). Tomu pridonosi i činjenica kako postojeći izgrađeni cjevovodi koji čine osnovne vodoopskrbne pravce nisu rekonstruirani iako su davno premašili svoj predviđeni vijek trajanja.

Voda namijenjena za krajnje korisnike isporučuje se s ukupno 673 zdenca u sustavu javne vodoopskrbe nad kojima Hrvatski zavod za javno zdravstvo (HZJZ) obavlja monitoring u svrhu kontrole zdravstvene ispravnosti vode za piće. Voda iz vodoopskrbnog sustava je pod stalnim nadzorom javnozdravstvenih službi i sanitarne inspekcije sukladno Zakonom o vodi za ljudsku potrošnju (NN 56/13, 64/15, 104/17, 15/18). Prosječan broj uzoraka koji ne zadovoljavaju sanitarne standarde iznose manje od 10 %, a veliki problem ispravnosti pitke vode prisutan je na području Osječko-baranjske i Vukovarsko-srijemske županije gdje unatoč trideset izgrađenih vodovoda nemaju vodu potrebne kakvoće (Strategija upravljanja voda, 2008). Prema analizi HZJZ, 2017. g. ispravnost vode za ljudsku potrošnju iz javnih vodovoda je zadovoljavajuća prilikom promatranja cijele RH s 3,1 % i to 2,0 % kemijski neispravnih uzoraka i 1,2 % mikrobiološki neispravnih uzoraka, dok je udio neispravne vode iz lokalne vodoopskrbe visokih 56,4 %, gdje je najčešći razlog neispravnosti bilo mikrobiološko onečišćenje (Zavod za javno zdravstvo, 2018).

Kriterij za formiranje investicija u vodoopskrbnom sustavu

Analizom stanja i zahtjeva vodoopskrbnog sustava u RH sukladno prethodno zatečenim problemima uspostavljena su dva kriterija za vrstu i obuhvat ulaganja u javnu vodoopskrbu:

- KRITERIJ I – osiguranje/unapređenje kvalitete vode za ljudsku potrošnju iz sustava kojima se isporučuje više od 10m³/dan ili se opslužuju više od 50 stanovnika.
- KRITERIJ II – osiguranje povećanja priključenosti te kvalitete i sigurnosti usluga, posebno u naseljima gdje je priključenost manja od 80 % (Višegodišnji program gradnje komunalnih vodnih građevina, 2015).

Predviđeno je ulaganje po Kriteriju I do potpunog zadovoljenja, dok se ulaganja po Kriteriju II prilagođavaju mogućnostima na uslužnom području. Definiranim kriterijima ispunit će se uvjeti i zahtjevi održivost vodoopskrbnih sustava, odnosno osigurat će dostatne količine pitke vode u skladu sa sanitarno-zdravstvenim standardima. Prva od odrednica za provođenja kriterija je povećanje stupnja opskrbljenosti stanovništva. Ulaganjem u vodoopskrbne sustave, očekuje se povećanje priključenosti stanovništva na 85-90 %, a najveća prosječna priključenost će se povećati na slivu Save, Drave i Dunava (izuzev Zagreba). U područjima gdje postoji sustav vodoopskrbe, isti će se proširiti po



rubnim dijelovima naselja i spojiti na postojeće javne vodooskrbne sustave. Vodooskrba otoka će se ovisno o lokaciji i drugim rubnim uvjetima graditi pomorskim putem ili korištenjem vlastitih izvora uključujući i desalinizaciju (Strategija upravljanja vodom, 2008). Očekuje se smanjenje broja korisnika voda iz lokalnih vodova zbog njihova postepena priključenja na sustav javne vodooskrbe što će ujedno dovesti i do znatnog povećanja kvalitete života u pogledu kvalitetne vode s obzirom na visok udio neispravnih uzoraka iz lokalnih vodovoda, a poznato je da voda iz kontroliranog sustava (slavine) smanjuje rizik od kontaminacije i infekcije (Yue i dr., 2017). Drugom odrednicom, odnosno unapređenjem upravljanja javnim vodooskrbnim sustavima formirat će se distribucijska područja prema ekonomski-tehnološkim kriterijima unutar kojega će djelovati jedno komunalno poduzeće s jedinstvenom cijenom vode. Predviđeno je spajanje današnjih 157 komunalnih poduzeća u približno 20 učinkovitijih isporučitelja.

Racionalizacijom poslovanja i okrupnjivanjem komunalnih poduzeća, optimizirati će se poslovanje IVU, povećat će se njihova kvaliteta poslovanja kao većeg trgovačkog društva, ali će doći i do osjetnog smanjenja troškova po m³ isporučene vode prema studiji institucionalnog ustroja vodno-komunalnog sektora. Zakon o vodnim uslugama (NN 66/19) definira osnovni kriterij za okrupnjavanje prema kojem je analizom utvrđena granica od 2 milijuna m³ godišnje fakturirane vode vrijednost iznad koje dolazi do smanjenja troškova (moguće odstupanje od 10 %). Uslužno područje mora obuhvatiti sve: sustave javne vodooskrbe, sustave javne odvodnje i aglomeracije. Iznimno od osnovnog kriterija za uspostavu uslužnog područja IVU s godišnjom isporukom vode od 800.000 do 1.000.000 m³ uz zadovoljavanje dodatnih kriterija priuštivosti i buduće cijene vode može predstavljati zasebni sustav. Pri tomu granica uslužnog područja ne može presijecati granicu aglomeracije niti granicu vodooskrbnog područja (osim državne granice). Formiranjem ekonomske cijene vode s temeljnim načelom "potrošač plaća" unutar istog komunalnog društva bit će formirana jednaka cijena vode što će omogućiti sigurniji sustav vodooskrbe upravo zbog većih mogućnosti ulaganja u postojeći sustav, rekonstrukciju istoga ili izgradnju uređaja za kondicioniranje vode, ali i bolju kontrolu i nadzor nad isporučenom vodom. Izjednačavanjem cijene, tj. njezinim povećanjem doći će posljedično i do racionalizacije u potrošnji iste. Racionalizacija u potrošnji vode se očituje i primjenom treće odrednice, odnosno u smanjenju gubitaka u javnom sustavu vodooskrbe. Trenutni gubici u vodooskrbnim sustavima iznose prosječno 40 % što je neprihvatljivo velik trošak. Planiranim ulaganjima predviđeno je smanjenje gubitaka na prihvatljive vrijednosti 15-20 %. Smanjenjem gubitaka smanjit će se i potrebe za dodatnim količinama vode koje se gube tijekom uporabe u sustavu. Posljednja, ali jednako vrijedna odrednica odnosi se na povećanje sigurnosti zahvata vode za javnu vodooskrbu i to osobito na sustavima čiji su vodonosnici ranjivi (mala debljina vodonosnika ili opasnost od trajnog onečišćenja), zahvati koji nemaju zadovoljavajuću kakvoću vode, zahvati koji imaju samo jedno izvorište ili imaju dio priljevnog područja izvan RH (Višegodišnji program gradnje komunalnih vodnih građevina, 2015). U nastavku su dane smjernice za rješavanje problema na vodooskrbnom sustavu u pogledu kontrole gubitaka i optimizacije sustava.

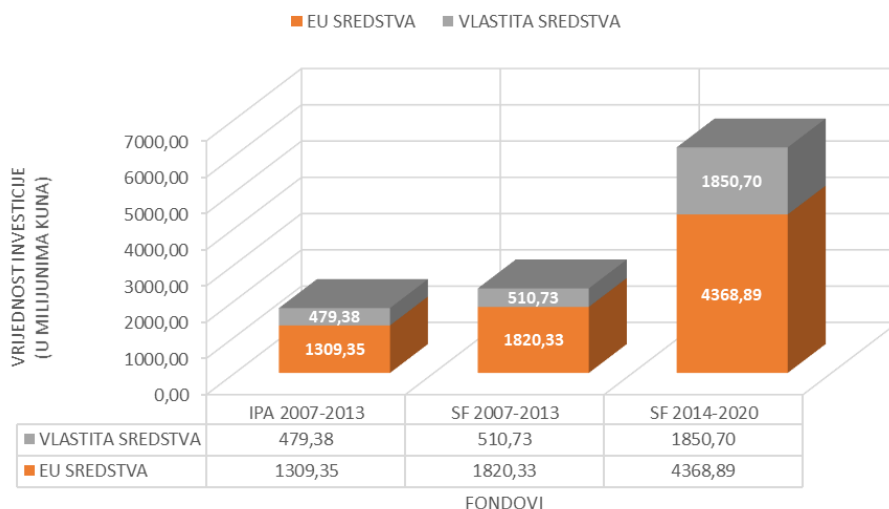


Pregled planiranih investicija u vodoopskrbnom sustavu

Ukupno procijenjena ulaganja u izgradnju vodoopskrbnog sustava na 20 uslužnih područja u razdoblju od 2014 do 2023.g iznose 6.371.000.000,00 kn financiranjem iz tekućih investicijskih sredstava (povećanje cijene i državni proračun) i EU fondova. Ulaganja se odnose na poboljšanje kakvoće vode (uređaji za kondicioniranje voda, proširenje i rekonstrukcije dijelova VS) i dogradnju sustava vodoopskrbe do granice priuštivosti (izgradnju glavnih objekata sustava, dovodjenja adekvatnih količina vode, izgradnja vodoopskrbne mreže, uz naglasak na proširenje na područja gdje je mogućnost priključenja ispod < 80 %). (Višegodišnji program gradnje komunalnih vodnih građevina, 2015). Prema procjeni UN-a ulaganjem samo jednog dolara u vodoopskrbni sustav ostvaruje se osam dolara koristi (United Nations Development Programme, 2006), a jedna od koristi je u potpunosti rješavanje problema povećanih količina arsena, klorida, nitrata, mutnoće, prirodno povišenih sadržaja željeza i mangana i mikrobiološkog onečišćenja (već evidentiranog onečišćenja ili rizika od pojave onečišćenja) te uklanjanje rizika isporuke nekvalitetne vode za piće u svim vodoopskrbnim sustavima (Barbalić i dr., 2011), što će posljedično smanjiti i troškove zdravstvene zaštite (Cashman i Ashley, 2008).

Financiranje svakog projekta definirat će se za svaki projekt zasebno i na temelju sposobnosti komunalnog poduzeća, lokalne zajednice i udjela RH u financiranju, odredit će se udio bespovratnih sredstava iz EU fondova koji se kreće od 55-75 % ovisno o projektu (Husarić i dr., 2011). Navedene aktivnosti predstavljaju dugotrajan proces od izrade studijske dokumentacije s ekonomsko-financijskom analizom priuštivosti projekta, izrade projektne dokumentacije, provedbe javnog natječaja do izgradnje na VS.

Zaključno s prosincem 2018. g., Hrvatske vode kao Posredničko tijelo razine 2 nadziru i koordiniraju provedbu projekata vodoopskrbnog sustava, uključujući i komunalnu infrastrukturu za koje je osigurano 7,93 milijarde kuna europskog novca. Potpisano je ukupno 35 ugovora o dodjeli bespovratnih sredstava ukupne vrijednosti 10,6 milijardi kuna, od čega 94,4 % financira EU sa 7,49 milijardi kuna. Tijekom perioda 2007.-2013. godine u sklopu IPA Operativnog programa "Okoliš" ugovoreno je 6 infrastrukturnih projekata (Drniš, Knin, Osijek, Poreč, Sisak i Slavonski Brod), a pripremljen je jedan projekt i šesnaest aglomeracija. Programsko razdoblje 2007.-2013. uključilo je devet velikih infrastrukturnih projekata (Čakovec, Nova Gradiška, Osijek, Poreč, RVS Osijek, Virovitica, Vodice, Vukovar i Županja) te pripremu 52 projekta. Treće programsko razdoblje (period 2014.-2020.) uključuje impresivnih 35 infrastrukturnih projekata. Slika 1 predstavlja omjer financiranja sredstava iz vlastitih izvora i EU sredstava u navedenim programskim razdobljima.



Slika 1. Vrijednost investicija vodno-komunalne infrastrukture
Figure 1. The investment value of water-utilities infrastructure

Smjernice za rješavanje problema u vodoopskrbnom sustavu

Uspješno detektiranje i rješavanje vodnih gubitaka podrazumijeva korištenje IWA (eng. International Water Association) metodologije, kao i niz drugih aktivnosti koje je potrebno poduzeti kako bi se zagospodarilo vodoopskrbnim sustavom (Tadić, 2015). Prvotni problem koji se nameće velika je starost cjelokupnog sustava uz ranije navedeno slabo održavanje mreže. Nužna je cjelovita provedba zamjene lijevanoželjeznih i azbestno-cementnih cjevovoda (A-C) zbog naknadne spoznaje o njihovom štetnom utjecaju na kvalitetu vode i ljudsko zdravlje. Uklanjanje željeza će se smanjiti u znatnoj količini jer će se rekonstrukcijom zamijeniti postojeće zastarjele većinom željezne cijevi u kojima se tijekom vremena stvaraju talozi željeza čime smanjuju protok vode (Sangodoyin, 1993) i utječu na kvalitetu cjelokupnog sustava. Osim navedenih i PVC cijevi su se pokazale nepouzdanima u sustavima vodoopskrbe zbog učestalih puknuća, a time i velikih gubitaka u sustavu. Stoga je trenutna praksa redovne kontrole sukladno čemu se provodi zamjena PVC materijala u vodoopskrbnoj mreži.

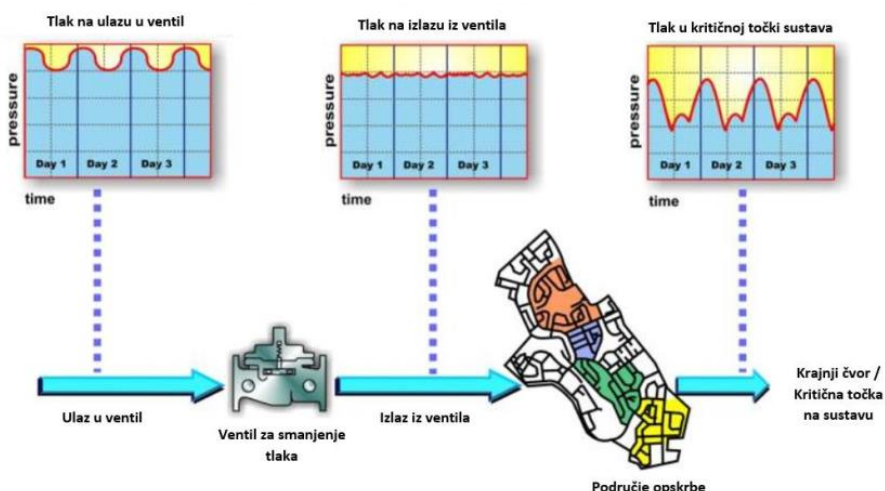
Osim zamjene starih cjevovoda, potrebno je provesti i ostale aktivnosti kojima bi se uvela kontrola gubitaka i ostvarila optimalizacija sustava. Osnovni primjeri implementacije kontrole gubitaka u sustavu javne vodoopskrbe su planiranje, provođenje i uspostavljanje DMA zona (eng. District Metered Area), PMA zona (eng. Pressure Management Area), nadzorno upravljačkog sustava (NUS), geoinformacijskog sustava (GIS), telemetrijski nadzor i dr. Također se primjenjuju standardne metode reduciranja i praćenja gubitaka



vode iz distribucijske mreže, kao što je ILI koeficijent (eng. Infrastructure Leakage Indeks).

Iako svaki model kontrole sustava dovodi do poboljšanja učinkovitosti i kvalitete sustava, najskuplja opcija, iako najčešće nudi najbolju kontrolu, ne mora predstavljati optimalno rješenje, koje za svaki sustav mora biti zasebno definirano. Kako je odabir optimalnog rješenja kompleksan i sveobuhvatan problem, u sklopu ovoga rada prikazat će se samo mali primjer različitih mogućnosti pri odabiru regulatora tlaka u sustavu. Dan je pregled rada: konvencionalnog fiksnog ventila za smanjenje tlaka na izlazu, vremenski modulirane regulacije tlaka i regulacije tlaka s moduliranim protokom (Mckenzie i Wegelin, 2009).

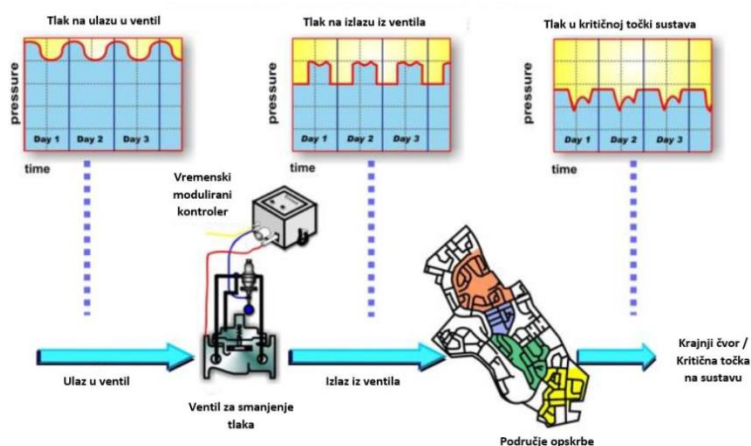
Konvencionalni ventil za smanjenje tlaka omogućava regulaciju tlaka na izlazu iz ventila na fiksnu vrijednost, čime se ostvaruje primarni cilj naglih primjena tlakova u mreži, te se ista drži na maksimalnoj vrijednosti koja udovoljava potrebama sustava koje uključuje cjelodnevne neravnomjernosti i oscilacije potrošnje i tlaka (Slika 2).



Slika 2. Konvencionalni fiksni ventil za smanjenje tlaka na izlazu
(preuzeto: Mckenzie i Wegelin, 2009)

Figure 3. Conventional fixed valve to reduce pressure at the outlet
(taken from: Mckenzie i Wegelin, 2009)

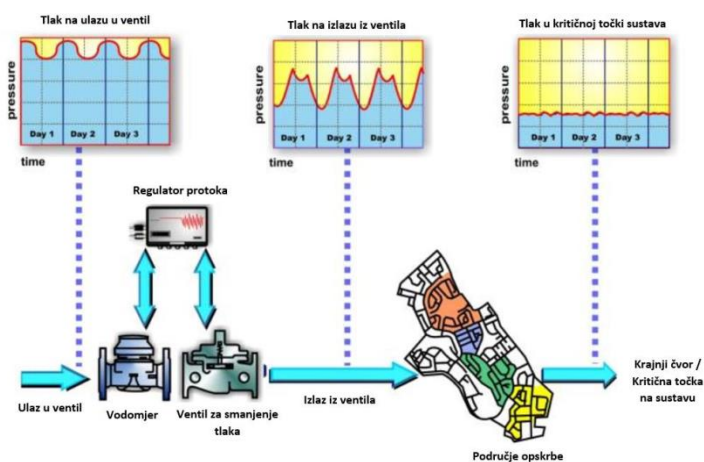
Vremenski modulirana regulacija tlaka omogućava regulaciju tlaka na izlazu iz ventila na optimalnu vrijednost povezanu sa dva osnovna režima rada vodoopskrbnih sustava, a to su dnevni i noćni. Pri čemu se u periodu noćnog termina tlak u mreži dodatno smanjuje čime se smanjuju i oscilacije tlakova u mreži uzrokovane dnevnim kolebanjima potrošnje vode (Slika 3). Ovaj sustav predstavlja svojevrsni napredak u odnosu na konvencionalni sustav uz primjenu vremenskih modularnih upravljača.



Slika 4. Vremenski modulirana regulacija tlaka
(preuzeto: Mckenzie i Wegelin, 2009)

Figure 5. Time-modulated pressure regulation
(taken from: Mckenzie i Wegelin, 2009)

Kao najnapredniji sustav kontrole i regulacije tlakova u mreži predstavlja se regulator tlaka s moduliranim protokom. Na temelju točnih modela i analize sustava, ventil za smanjenje tlaka ovisno o količini vode koja ulazi u sustav te kritičnom čvoru na sustavu u realnom vremenu uvijek ostvaruje optimalan tlak u sustavu, čime se značajno smanjuju gubitci i ostvaruje kontrola gubitaka u mreži (Slika 4).



Slika 6. Regulacija tlaka s modularnim protokom
(preuzeto: Mckenzie i Wegelin, 2009)

Figure 7. Pressure regulation with modular flow
(taken from: Mckenzie i Wegelin, 2009)



Nužno je za svaki sustav uzeti u obzir njegove realne potrebe, kao i uvjete u kojima radi na temelju čega se odabire najbolje rješenje za odabir vrste objekata, opreme kao i načina rada sustava. To je kompleksan inženjerski posao koji mora uzeti u obzir uz primjenu najboljeg tehničko-tehnološkog rješenja i ekonomski faktor (analiza troškova i koristi) koji ima značajan utjecaj na odabir načina upravljanja i kontrole sustavom, s jasnim pravilom kako je jedino samoodrživi sustav dobar sustav.

Zaključak

Ulaganjem u vodoopskrbni sustav RH sufinancirajući projekte vlastitim sredstvima i sredstvima EU fondova, a pritom usklađujući se s Direktivom o kakvoći vode, unaprijedit će se kvaliteta vode za ljudsku potrošnju iz sustava i osigurat će se povećanje priključenosti, a posljedično povećanje kvalitete i sigurnosti usluga. Osim kvalitete pitke vode, okrupnjivanjem velikog broja isporučitelja osigurat će se učinkovitiji sustav i olakšano upravljanje istim. Smjernicama navedenim u radu u pogledu zamjene dotrajalih i zdravstveno opasnih cijevnih materijala u vodoopskrbnom sustavu i smanjenju trenutno velikih gubitaka unutar sustava implementacijom kontrole gubitaka uspostavom DMA zona, GIS sustava, telemetrijskog nadzora i dr. riješit će se problemi u vodoopskrbnom sustavu s kojima se isporučitelji vodnih usluga trenutno suočavaju. Osim smjernica propisanih direktivama, zakonima i pravilnicima, Isporučitelji vodnih usluga trebali bi na zatečene probleme unutar sustava primjenjivati širi pogled. Prije svega, probleme upravljanja sustavom bi trebali rješavati promatranjem kroz dvije osnovne kategorije, a to su problem strukture upravljanja sustavom (podkapacitiran broj radnika, nedostatak opreme, alata i znanja za pravilno upravljanje sustavom, nedovoljan broj stručnog osoblja, i dr.) i problem zatečenog stanja vodoopskrbnog sustava (veliki gubici vode, nelegalni dijelovi mreže i objekata, zastarjelost sustava, azbestno-cementne cijevi, kvaliteta vode koja ne udovoljava standardima EU, mali broj priključenosti na postojeću mrežu te veliki broj ruralnih naselja bez pristupa pitkoj vodi i dr.) i na temelju njih prioritetno rješavati probleme. Osim uočavanja problema, važno je staviti naglasak na obvezno provođenje upravljanja i monitoringa (Orlikowski i dr., 2015.) Isporučitelja vodnih usluga nad vodoopskrbnim sustavom kako bi se ostvarili i zadržali optimalni uvjeti rada sustava u što dužem periodu.

Literatura

- Barbalić, S., Obrdalj, M., Popović, I. (2011): Vodoopskrba i odvodnja - stanje, planovi i obveze prema Europskoj Uniji, *Hrvatska vodoprivreda*.
- Bonacci, O. (2019): Voda - osnovno ljudsko pravo?, *Hrvatska vodoprivreda*, Vol.226, pp. 15-19.
- Cashman, A., i Ashley, R. (2008): Costing the long-term demand for water sector infrastructure, *Foresight*, Vol. 10, Issue 3, pp.9-26. DOI 10.1108/14636680810883099
- Narodne novine, Službeni list Republike Hrvatske (2019): Zakon o vodnim uslugama, NN 66/19, Zagreb.



- Narodne novine, Službeni list Republike Hrvatske (2008): Strategija upravljanja vodom, NN 091/2008, Zagreb.
- Narodne novine, Službeni list Republike Hrvatske (2015): Višegodišnji program gradnje komunalnih vodnih građevina, NN 117/2015, Zagreb.
- Narodne novine, Službeni list Republike Hrvatske (2018): Zakon o vodi za ljudsku potrošnju, NN 56/13, 64/15, 104/17, 15/18, Zagreb.
- Ujević Bošnjak, M., Gajšak, F. (2018): Izvješčaj o zdravstvenoj ispravnosti vode za ljudsku potrošnju u Republici Hrvatskoj za 2017. godinu, Hrvatski zavod za javno zdravstvo, <https://www.hzjz.hr/sluzba-zdravstvena-ekologija/izvjestaj-o-zdravstvenoj-ispravnosti-vode-za-ljudsku-potrosnju-u-republici-hrvatskoj-za-2017-godinu/> Accessed May, 2019.
- Husarić, J., Širac, S., Biondić, D. (2011): Budućnost vodnog gospodarstva ulaskom u Europsku Uniju, *Hrvatska vodoprivreda*, Vol.196, pp. 100-103.
- Mckenzie, R. S. & Wegelin, W., (2009): Implementation of pressure management in municipal water supply systems, IWA pres paper 0309
- Orlikowski, J., Dariwicki, K., Jazdzewska, A., Jarzynka, M. (2015): The protection and monitoring of a distribution piping network for potable water supply, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, Vol. 62/16, pp. 400-406.
- Official Journal of the European Communities (1998): Council directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption.
- Sangodoyin, A.Y. (1993): Water quality in pipe distribution systems, *Environmental management and health*, Vol.4, No.4, pp. 15-20.
- Službeni list Europske Unije (1998): Direktiva Vijeća 98/83/EZ od 3. studenog 1998. o kvaliteti vode namijenjenih za ljudsku potrošnju (98/83/EZ), <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/?uri=CELEX%3A31998L0083>.
- Službeni list Europske Unije (1991): Direktiva vijeća od 21. svibnja 1991.g. o pročišćavanju komunalnih otpadnih voda (91/271/EEZ), <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/?uri=CELEX%3A31991L0271>.
- Tadić, M. (2015): Koncept sustavnog smanjenja vodnih gubitaka u vodoopskbnim sustavima, 6. Hrvatska konferencija o vodama, Hrvatske vode na investicijskom valu
- Published for the United Nations Development (2006): Human Development Report 2006. Beyond Scarcity: Power, Poverty and the GlobalWater. New York.
- Yue, A. at al. (2017): The impact of investment on drinking water quality in rural China, *China Agricultural Economic Review*, Vol.9, Is 2, pp.255-269.



ANALYSIS OF THE CURRENT IMPLEMENTATION AND GUIDELINES FOR IMPROVING THE QUALITY OF THE WATER SUPPLY SYSTEM IN ACCORDANCE WITH THE LEGISLATIVE FRAMEWORK IN THE REPUBLIC OF CROATIA

UDC: 628.1 : 167.6(497.5)

Save Španja, Ivana Primorac, Sanda Šikić, Davor Tomičić

IDT d.o.o., K. P. Svačića 16, 31000 Osijek, Croatia

professional paper

Summary

The Republic of Croatia is obliged to provide a sustainable water supply system in accordance with the legislation stemming from the guidelines and directives of the European Union. The current water supply system in the Republic of Croatia, for the most part, does not meet the regulatory standards of the current legislative framework. The biggest problems are related to: pipeline deterioration, poor maintenance and large losses of the entire system and poor quality of delivered water to end consumers. In addition, there are a large number of settlements of more than 50 residents who do not have adequate access to water, which further aggravates the demographic picture of rural parts of the Republic of Croatia and is necessary for global problem solving. This paper provides a cross-section of the legislative framework that needs to be ensured through the implementation of the water supply system improvement as well as an overview of the main problems encountered by water supply providers. Furthermore, the paper elaborates the framework guidelines for solutions to these problems, which include: the increase in the number of people connected to the water supply system, reconstruction of the existing system, improvement of water supply management by uniting water supply providers, water loss reduction, the application of new network control systems through the implementation of investment projects co-financed by EU funds.

Keywords: water supply systems, legislative framework, EU funds, water quality, water supply system improvement

Voda i zdravlje /
Water and health



KEMOMETRIJSKA ANALIZA SASTAVA VODA VODOCRPILIŠTA OSJEČKO-BARANJSKE ŽUPANIJE

UDK: 628.112(497.543)

**Mirna Habuda-Stanić^{1*}, Damir Magdić¹, Vera Santo², Hrvoje Sučić²,
Mario Šiljeg³, Mirela Matovina¹**

¹Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

²Zavod za javno zdravstvo Osječko-baranjske županije, Franje Krežme 1, 31000 Osijek, Hrvatska

³Sveučilište Sjever, Trg dr. Žarka Dolinara 1, 48000 Koprivnica, Hrvatska

originalni znanstveni rad

Sažetak

Na području Osječko-baranjske županije, na površini od 4152 km², nalaze se 264 naselja. Voda za ljudsku potrošnju lokalnom stanovništvu osigurava se iz 21 županijskog vodocrpilišta. Cilj ovog rada bio je primjenom metoda deskriptivne statističke analize obraditi podatke dobivene jednogodišnjim monitoringom navedenih vodocrpilišta te utvrditi korelaciju među vrijednostima analiziranih parametara. Statistička analiza pokazuje vrlo ujednačene vrijednosti temperature i pH vrijednosti u uzorcima vode ispitanih vodocrpilišta dok vrijednosti koncentracije željeza, mangana, amonijaka i arsena te mutnoće i boje osciliraju. Izmjerene vrijednosti parametara kakvoće vode analizirane su i kemometrijskim metodama. Faktorskom analizom dobivena je korelacijska matrica koja prikazuje odnose među izmjerenim vrijednostima analiziranih svojstava i koncentracija. Klusterskom analizom kreirani su klasteri i dendrogram sa sličnim vrijednostima i promjenama u uzorcima. Analiza glavnih komponenti pokazala je 11 značajnih međusobnih veza i sličnosti između svojstava i koncentracija. Kumulativno, one uzrokuju 95,76 % varijabilnosti unutar analiziranog seta podataka i utječu na međusobnu značajnu razliku u kemizmu sirovih voda Osječko-baranjske županija.

Ključne riječi: kakvoća vode, deskriptivna statistika, kemometrijska analiza, vodocrpilište, Osječko-baranjska županija

Uvod

Voda je neprocjenjiv prirodni resurs o kojem ovisi socijalno i ekonomsko stanje svake države u svijetu, a 2003. godine Organizacija Ujedinjenih naroda za obrazovanje, znanost i kulturu (*United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, UNESCO*) objavila je istraživanje prema kojem Hrvatska zauzima 42. mjesto prema dostupnosti i obnovljivosti slatkovodnih resursa u 182 države u svijetu. Eurostat, internetska stranica statističkog ureda Europske unije, navodi da Hrvatska sa 27.330 m³ slatkovodne vode po stanovniku, zauzima prvo mjesto u Europskoj uniji (UNESCO, 2003; Eurostat, 2019). U

*mirna.habuda-stanic@ptfos.hr



usporedbi s razvijenim zemljama zapadne Europe, Hrvatska ističe kakvoćom i količinom vode kojom obiluje. No, kako se pojedini dijelovi Hrvatske značajno geografski razlikuju, tako svojstva površinskih, a naročito i podzemnih voda značajno razlikuju po svom kemijskom i mikrobiološkom sastavu. Podzemne vode krškog područja i rijeke zapadnog i južnog dijela Hrvatske su najvećim dijelom visoke kakvoće, dok su vode sjeverne Hrvatske, uslijed negativnih posljedica urbanizacije, industrijalizacije, primjene suvremenih agrotehničkih mjera te intenzivnog prometa, narušene. Visokoj kakvoći voda također doprinose klimatske, geološke i hidrogeološke značajke hrvatskog podneblja te relativno mali ukupni broj stanovnika.

Podzemne vode Osječko-baranjske županije glavni su izvor vode lokalnom stanovništvu, a u izvornom stanju često sadrže povišene koncentracije željeza, mangana, amonijaka, arsena te povećanu mutnoću i boju, stoga često ne udovoljavaju standardima zdravstvene ispravnosti vode za ljudsku potrošnju. Ukoliko se podzemne vode istočne Hrvatske distribuiraju stanovništvu u svrhu vodoopskrbe, nužno ih je prethodno preraditi primjenom odgovarajućih tehnoloških postupaka kojima se onečišćujuće tvari uklanjaju iz vode. Tehnološki postupci koji se pri tome primjenjuju uključuju aeriranje vode, predoksidaciju, koagulaciju s flokulacijom, taloženje, filtriranje, nitrifikaciju te dezinfekciju vode. Voda nakon prerade mora odgovarati odredbama Pravilnika o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe (NN 125/17), a koji je u suglasju s istovrsnim pravilnicima Europske unije i Zakonom o vodi za ljudsku potrošnju (NN 56/13, 64/15 i 104/17, 115/18).

Cilj ovog rada je primjenom kemometrijskih metoda analize detektirati i objasniti vezu između izmjerenih vrijednosti parametara kakvoće vode u velikim setovima podataka. Podzemne vode uzorkovane su na 21 vodocrpilištu Osječko-baranjske županije u sklopu redovnih analiza i monitoringa kojeg provodi Zavod za javno zdravstvo Osječko-baranjske županije. Navedenim monitoringom određene su vrijednosti parametra kakvoće vode za ljudsku potrošnju, a dobiveni podaci obrađeni deskriptivnim statističkim i kemometrijskim metodama analize podataka. Opisana je varijabilnost pojedinih sastojaka i svojstava vode, njihova međusobna povezanost, zavisnost i prikladnost primjene kemometrijskih metoda analize na korišteni set podataka.

Materijali i metode

Uzorkovanje

Uzorci vode, analizirani u Zavodu za javno zdravstvo Osječko-baranjske županije, uzorkovani su na 21 vodocrpilištu Osječko-baranjske županije. Uzorkovanje je provedeno na način da su uzorci vode uzeti u prethodno pripremljene staklene boce od 500 ili 1000 ml. U svrhu mikrobioloških analiza boce su prethodno sterilizirane, a za određivanje biokemijske potrošnje kisika i koncentracije otopljenog kisika korištene su boce po



Winkleru. Posude u koje se uzima uzorak potrebno je prije punjenja dva do tri puta isprati vodom od koje se uzima uzorak za analizu. Kada se uzorak uzme, bocu je potrebno zatvoriti plutenim ili staklenim čepom te označiti svaku bocu etiketom na kojoj se nalaze podaci o vrsti i temperaturi vode, mjestu i temperaturi zraka na mjestu uzorkovanja i vremenu uzorkovanja. Ukoliko se voda zahvaća pumpom, prije uzimanja uzorka vode potrebno je vodu lagano ispumpavati 15-20 minuta kako bi se izbjeglo замуćenje (Kuleš i Habuda-Stanić, 2000).

Analiza uzoraka

Nakon uzorkovanja određeni su organoleptički, mikrobiološki i fizikalno-kemijski parametri kakvoće vode sukladno zakonskoj regulative, a u cilju utvrđivanja zdravstvene ispravnosti uzetih uzoraka vode. U ovom istraživanju, nakon uzorkovanja, određene su vijednosti boje, mutnoće, miris i okus vode, temperatura, pH vrijednost, elektrovodljivost, alkalitet, utrošak KMnO_4 , ukupna tvrdoća, koncentracije klorida, fluorida, klorida, nitrata, fosfata, sulfata i kationa: natrija, kalija, kalcija, magnezija, amonijaka i željeza te mikrobiološki pokazatelji kakvoće vode.

Boja vode određena je standardnom platino-kobaltnom metodom (AWWA, 2017). Temperatura vode određena je umjerenim živinim termometrom za temperaturno područje -5 do $+30$ °C s podjelom od $0,1$ °C ili umjerenim digitalnim termometrima (AWWA, 2017; Kuleš i Habuda-Stanić, 2000).

Određivanje pH vrijednosti provedeno je prema HRN EN ISO 10523:2012 pomoću pH metra SevenEasy S-20k (Mettler-Toledo, Švicarska). Prije početka mjerenja izrađena je kalibracijska krivulja u tri točke (pH = 4,01; 7,00; 10,01) upotrebom certificiranih standardnih puferkih otopina (Mettler-Toledo, Švicarska) pri referentnoj temperaturi od 25 °C (AWWA, 2017., HRN EN ISO 10523:2012). Mutnoća uzoraka određena je prema HRN EN ISO 7027:2011 turbidimetrom TURB 355 IR (WTW, Njemačka). Prije početka mjerenja uređaj je kalibriran u tri točke standardnim certificiranim otopinama od 0,02, 10 i 1000 NTU (WTW, Njemačka). Miris vode određen je organoleptički pri temperaturi 25 °C. Određivanje mirisa provedeno je po uzimanju uzorka, najkasnije 2 sata nakon uzorkovanja u laboratoriju prije kemijske analize. Okus vode određen je organoleptički pri čemu usna šupljina mora biti pripremljena, a voda dezinficirana (Kuleš i Habuda-Stanić, 2000).

Električna vodljivost je određena prema HRN EN 27888:2008 konduktometrom Mettler-Toledo SevenEasy S30 s temperaturnom kompenzacijom. Uređaj je kalibriran korištenjem standardne certificirane otopine od 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Mettler-Toledo, Švicarska). Alkalitet opisuje sadržaj karbonata, bikarbonata i hidroksida, a određen je prema normi HRN EN ISO 9963-1:1998, kojom se opisuje titracijska neutralizacija s kiselinom uz indikator fenoltalein i metil-oranž. Utrošak KMnO_4 pokazatelj je sadržaja organske tvari u vodi. Otopina kalijeveg permanganata se zagrijava u kiselom mediju pri čemu dolazi do oksidacije i utroška KMnO_4 ovisno o količini i strukturi organske tvari u uzorku vode (Kuleš i Habuda-Stanić, 2000).



Metodom ionske kromatografija određene su koncentracije aniona (fluoridi, kloridi, nitrati, nitriti, fosfati i sulfati) i kationa (natrij, kalij, kalcij, magnezij i amonijak) prema metodi HRN EN ISO 10304-1:2009 (anioni) i HRN EN ISO 14911:2001 (kationi). Koncentracije navedenih parametara određene su pomoću uređaja ICS-3000 (Dionex, SAD). Ukupna tvrdoća mjera je otopljenog kalcija i magnezija u vodi, a određena je računski iz koncentracija kalcija i magnezija svakog pojedinog uzorka prema SM 2340 B (AWWA, 2017). Koncentracije željeza, mangana i arsena u uzorcima vode određene su normiranim metodama DIN 38406-32 (za željezo), DIN 38406-33 (za mangan) i HRN EN ISO 15586 (za arsen) i pomoću uređaja Aanalyst 800 (Perkin Elmer, SAD).

Mikrobiološka analiza prikupljenih uzoraka vode provedena je kako slijedi: ukupni koliformi i *Escherichia coli* određeni su metodom HRN EN ISO 9308-1: 2000/1: 2008, broj kolonija na 22 °C i 37 °C određen je metodom HRN EN ISO 6222: 2000, dok su enterokoki određeni metodom HRN EN ISO 7899-2: 2000. *Clostridium perfringeri* određen je u uzorcima vode prema metodi HRN EN ISO 14189:2016.

Statistička obrada podataka

Rezultati analiza uzoraka vode s vodocrpilišta Osječko-baranjske županije odrađeni su, grupirani i analizirani deskriptivnim statističkim metodama. Aritmetička sredina je numerička karakteristika koja pripada mjernim centralnim tendencijama, a prikazuje srednju vrijednost podataka (Benšić i Šuvak, 2013). Aritmetička sredina određena je izrazom (1):

$$\bar{x}_n = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (1)$$

Varijanca i standardna devijacija prikazuju mjeru raspršenosti podataka oko aritmetičke sredine. Varijanca niza izmjerenih vrijednosti x_1, x_2, \dots, x_n varijable X računa se prema izrazu (2), a standardna devijacija izrazom (3):

$$\bar{s}_n^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_n)^2 \quad (2)$$

$$\bar{s}_n = \sqrt{\bar{s}_n^2} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_n)^2} \quad (3)$$

Korigirana standardna devijacija uzorka za procjenu standardne devijacije grupe podataka izračunava se jednadžbom (4):

$$s = \sqrt{\frac{(x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + \dots + (x_n - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (4)$$



Koeficijent varijabilnosti je odstupanje od minimalne i maksimalne vrijednosti u skupu podataka od srednje vrijednosti koji se određuje jednadžbom (5), a izražava se postocima (%) (Kurtanjek et al., 2003; Mathias, 2007):

$$\frac{\overline{s_n}}{\overline{x_n}} \times 100 [\%] \quad (5)$$

Koeficijent korelacije je numerička karakteristika kojom se izražava zavisnosti među komponentama dvodimenzionalnog skupa, a računa se jednadžbom (6):

$$\rho_{XY} = \frac{E(X-\mu)(Y-\nu)}{\sigma_X \sigma_Y} \quad (6)$$

gdje je:

$$\mu = EX, \nu = EY, \sigma_x = \sqrt{\text{Var}X}, \sigma_Y = \sqrt{\text{Var}Y}.$$

Ukoliko je $\rho_{XY} = 0$ slučajne varijable X i Y nekoreliraju, a ako je vrijednost koeficijenta korelacije 1 ili -1 tada su linearno povezane (Benšić i Šuvak, 2013).

Kemometrijske metode analize

Kemometrija je kemijska disciplina koja matematičkim i statističkim metodama oblikuje ili odabire optimalan mjeriteljski postupak (eksperiment) te omogućuje dobivanje maksimalnog broja informacija analizom što manjeg broja podataka iz cjelokupnog seta podataka (Mathias, 2007; Petersen, 2007).

Kemometrija se najčešće koristi u analizi skupa podataka i prepoznavanju matematičkih modela, a primjenjuje se pri umjeravanju velikog broja slučajnih varijabli te pri kontroli kvalitete i praćenju procesa proizvodnje (Wold i Sjöström, 1998). Pri obradi podataka u ovom radu korištene su dvije kemometrijske tehnike: analiza glavnih komponenata (eng. *Principal Component Analysis*, PCA) i klasteraska analiza (eng. *Cluster Analysis*, CA).

Analiza glavnih komponenti se primjenjuje pri obradi podataka s više varijabli u cilju analize korelacija unutar jednog skupa varijabli, posljedične redukcije dimenzionalnosti prostora te utvrđivanja varijabilnosti u analiziranom setu podataka pomoću što manjeg broja varijabli (Miller i Miller, 2000). Svojevrsne varijable su varijance glavnih komponenti. Svakom komponentom cilj je izdvojiti maksimalnu varijancu iz seta podataka. Kumulativna varijanca koju opisuju svojevrsne varijable iznosi 100 %, a za statistički značajan opis varijabilnosti podataka razmatraju se varijable čija kumulativna varijanca iznosi 95 %. Prvom glavnom komponentom objašnjen je najveći postotak ukupne varijance, a posljednjom komponentom najmanji. Pomoću glavnih komponenti



dobije se matematički jedinstveno rješenje koje točno reproducira promatranu korelacijsku matricu ukoliko se zadrže sve komponente, a ukoliko su komponente ortogonalne, njihovom upotrebom znatno se olakša tumačenje rezultata (Mathias, 2007).

Klasterska analiza klasificira objekte u skupine na način da je svaka skupina homogena, s obzirom na određene varijable te različita od druge s obzirom na te iste varijable. Primjenom ove metode, podatci se grupiraju u klaster pri čemu su međusobno najbliži objekti grupirani u isti klaster. Cilj klasterske analize je utvrđivanje homogenih grupa ili klastera čije varijable povezuje određena sličnost (Benšić i Šuvak, 2013).

Rezultati i rasprava

Deskriptivnom statističkom analizom izmjerenih vrijednosti pokazatelja kakvoće vode određene su srednje vrijednosti, standardne devijacije i koeficijenti varijabilnosti za analizirane uzorke podzemnih voda vodocrpilišta Osječko-baranjske županije, a dobivene vrijednosti prikazane su u Tablici 1. Prosječna temperatura podzemne vode ispitanih vodocrpilišta iznosi 13,519 °C uz varijabilnost od 8,638 %, a s pouzdanošću od 95 % mogu se relevantnima smatrati sve izmjerene vrijednosti temperature vode u rasponu od 12,988 do 14,051 °C. Ostale vrijednosti temperature značajnije odstupaju od srednje vrijednosti i povećavaju varijabilnost skupa izmjerenih podataka. Ukupna varijabilnost izmjerenih vrijednosti temperature vode je značajno ispod 10 %, što temperaturu vode ispitanih vodocrpilišta čini prilično homogenim skupom podataka. Za razliku, analizom određene vrijednosti mutnoće i mirisa uzpraka vode, značajno odstupaju što ih čini nepouzdanim prediktorima za izračun ostalih vrijednosti i donošenje relevantnih zaključaka o ostalim mjerenim veličinama.

Srednja vrijednost pH vrijednost uzoraka vode s 21 vodocrpilišta bila je 7,401 uz ukupnu varijabilnost od 3,935 %, te možemo zaključiti da pH vrijednosti uzoraka vode s vodocrpilištima čini homogen skup podataka. Koncentracije sumporovodika s varijabilnošću 6,786 %, kao i koncentracije anionskih tenzida s varijabilnošću od 2,877 %, također pokazuju homogenost skupa podataka budući da im je ukupna varijabilnost znatno manja od 10 %.

Koeficijenti varijabilnosti ostalih svojstava imaju vrijednosti znatno veće od 10 % kao npr. utrošak kalijeva permanganata koji ima koeficijent varijabilnosti 305,251 %, ukupni koliformi s koeficijentom varijabilnosti 320,974 %, *E. coli* s koeficijentom varijabilnosti 318,523 %, *Clostridium Perfringens* s koeficijentom varijabilnosti 376,665 % itd. Uslijed navedenog, parametri čiji je koeficijent varijabilnosti veći od 10 % smatrani su nepouzdanin prediktorima za izračunavanje ostalih vrijednosti i donošenje relevantnih zaključaka o ostalim veličinama.



Tablica 1. Deskriptivna statistička analiza izmjerenih vrijednosti parametara kakvoće vode s 21 vodocrpilišta u Osječko-baranjskoj županiji

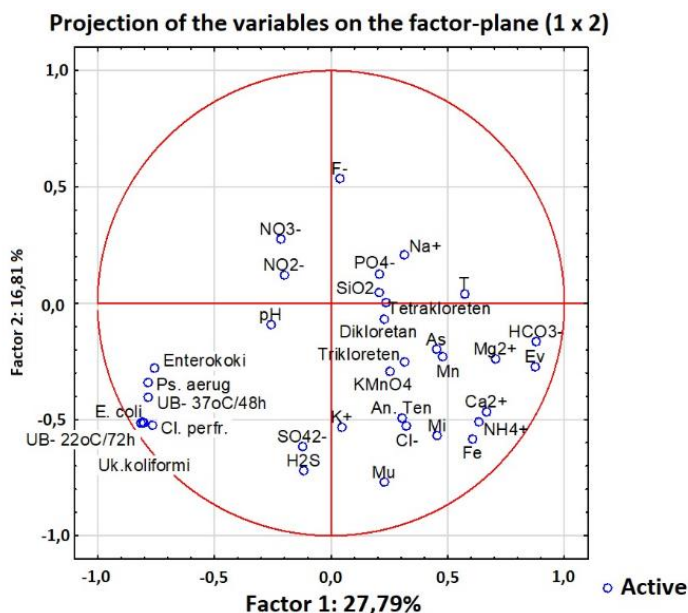
Table 1. Descriptive statistic analysis of measured water quality parameters in samples taken from 21 water-fields at Osijek-Baranja County

Parametar	Valid N	Mean	Conf. -95,000%	Conf. 95,000%	Min.	Max.	Std.Dev.	Conf. SD -95,000%	Conf. SD +95,000%	Coef. Var.
T (°C)	21	13,519	12,988	14,051	10,525	15,050	1,168	0,893	1,686	8,638
Mutnoća (NTU)	21	7,942	3,665	12,218	1,115	34,120	9,395	7,188	13,568	118,308
Miris	21	0,143	-0,020	0,306	0,000	1,000	0,359	0,274	0,518	250,998
pH	21	7,401	7,269	7,534	6,690	8,035	0,291	0,223	0,421	3,935
EL vod. (µS/cm)	21	658,690	560,528	756,853	304,250	1031,750	215,649	164,985	311,413	32,739
Utrosak KMnO ₄ (mg/L O ₂)	21	5,450	-2,123	13,023	0,695	77,920	16,636	12,728	24,024	305,251
H ₂ S (mg/L H ₂ S)	21	0,019	0,019	0,020	0,019	0,024	0,001	0,001	0,002	6,786
NH ₄ ⁺ (mg/L NH ₄ ⁺)	21	0,546	0,261	0,832	0,075	2,100	0,628	0,480	0,906	114,877
NO ₂ ⁻ (mg/L NO ₂ ⁻)	21	0,034	0,032	0,035	0,027	0,042	0,003	0,003	0,005	10,120
NO ₃ ⁻ (mg/L NO ₃ ⁻)	21	5,425	2,896	7,954	2,900	25,750	5,556	4,251	8,023	102,416
HCO ₃ ⁻ (mg/L HCO ₃ ⁻)	21	443,036	375,266	510,806	180,500	605,250	148,882	113,903	214,996	33,605
F ⁻ (µg/L F ⁻)	21	172,930	132,460	213,399	51,500	410,000	88,906	68,018	128,386	51,412
Ca ₂ ⁺ (mg/L Ca ₂ ⁺)	21	72,298	58,253	86,342	26,500	126,500	30,853	23,605	44,554	42,675
K ⁺ (mg/L K ⁺)	21	1,538	1,122	1,954	0,601	3,800	0,914	0,699	1,320	59,435
Na ⁺ (mg/L Na ⁺)	21	43,094	24,805	61,383	8,300	148,000	40,178	30,738	58,019	93,232
Mg ₂ ⁺ (mg/L Mg ₂ ⁺)	21	24,081	18,940	29,223	9,408	45,500	11,295	8,642	16,311	46,905
PO ₄ ⁻ (mg/L P)	21	76,774	41,568	111,980	23,500	364,500	77,343	59,172	111,688	100,741
SiO ₂ (mg/L SiO ₂)	21	15,052	12,303	17,800	4,345	24,900	6,038	4,619	8,719	40,114
Cl ⁻ (mg/L Cl ⁻)	21	9,600	4,229	14,971	3,050	53,750	11,800	9,028	17,041	122,920
SO ₄ ²⁻ (mg/L SO ₄ ²⁻)	21	11,762	7,502	16,022	4,500	31,500	9,358	7,160	13,514	79,563
As (µg/L)	21	35,026	12,368	57,684	0,405	188,900	49,777	38,082	71,881	142,114
Fe (µg/L)	21	989,623	477,797	1501,449	24,250	4214,750	1124,411	860,241	1623,728	113,620
Mn (µg/L)	21	103,967	59,645	148,289	8,333	401,150	97,370	74,494	140,609	93,655
An. Ten (µg/L)	21	49,310	48,664	49,955	49,000	55,500	1,418	1,085	2,048	2,877
Dikloreten (µg/L)	21	0,034	0,007	0,061	0,019	0,290	0,059	0,045	0,085	172,037
Trikloretan (µg/L)	21	0,022	0,003	0,040	0,009	0,157	0,041	0,031	0,059	186,289
Tetrakloreten (µg/L)	21	0,018	0,005	0,031	0,009	0,129	0,029	0,022	0,042	164,056
Tetrakloreten (µg/L)	21	0,018	0,005	0,031	0,009	0,129	0,029	0,022	0,042	164,056
Uk. kolif. (n/100 mL)	21	11,738	-5,412	28,888	0,000	169,000	37,676	28,825	54,407	320,974
<i>E. coli</i> (n/100 mL)	21	4,262	-1,917	10,441	0,000	60,000	13,575	10,386	19,603	318,523
UB-37°C/48h (cfu/1 mL)	21	24,060	-5,649	53,768	0,000	267,500	65,265	49,932	94,248	271,266
UB-22°C/72h (cfu/1 mL)	21	82,167	-25,874	190,207	0,000	1085,000	237,350	181,587	342,750	288,865
Enterokoki (cfu/100mL)	21	5,536	-1,196	12,268	0,000	51,500	14,789	11,314	21,356	267,156
<i>Ps. Aerug.</i> (cfu/100mL)	21	4,333	-0,632	9,298	0,000	36,750	10,907	8,345	15,751	251,702
<i>Cl. Perfr.</i> (cfu/100mL)	21	2,095	-1,497	5,688	0,000	36,250	7,892	6,038	11,397	376,665

Slike 1 i 2 prikazuju raspodjelu vrijednosti izmjerenih podataka u prve dvije faktorske ravnine koje zajedno opisuju 44,60 % ukupne varijance. Mjerena svojstva prikazana na Slici 1 koja su udaljenija od ishodišta značajnije doprinose varijabilnosti skupa podataka. Svojstva koja su grupirana u lijevom donjem dijelu grafa jednako se mijenjaju što se povezuje s istovremenom pojavom mikrobiološkog onečišćenja. Ipak, utvrđena korelacija ne znači i korelaciju pojavnosti i brojnosti pojedinih mikroorganizama već ukazuje na njihovu istovremenu pojavnost u vodi. Navedena pojavnost opisuje i parametare prikazane u desnom donjem dijelu grafa. Kada raste vrijednost jednoga parametra, raste vrijednost i

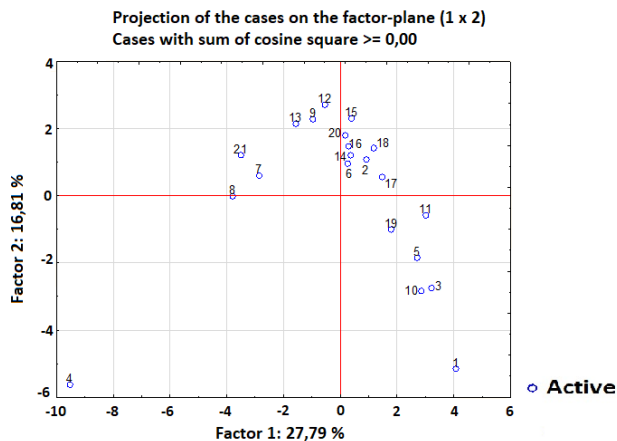


ostalih jer su u pozitivnoj korelaciji. Mjerena svojstva koja su na faktorskoj ravnini udaljenija od ishodišta značajnije doprinose varijabilnosti skupa podataka.



Slika 1. Raspodjela parametara s pozitivnom korelacijom u faktorske ravnine
Figure 1. Distribution of parameters with positive correlation into factor planes

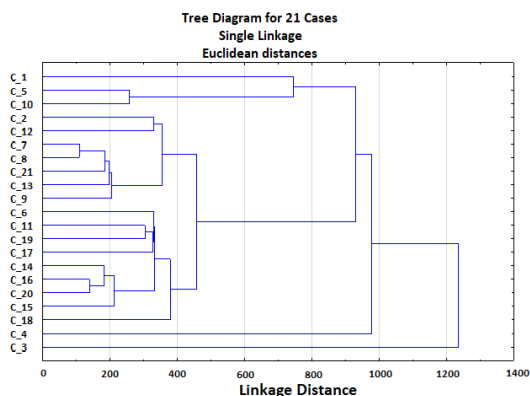
Slika 2 prikazuje je grupiranje setova izmjerenih podataka o kakvoći vode vodocrpilišta Osječko-baranjske županije. Što je redni broj vodocrpilišta udaljeniji od ishodišta grafa, to mjereni podaci više odstupaju od prosječnih vrijednosti i što su redni brojevi vodocrpilišta udaljeniji jedan od drugog, to su mjereni podaci različitiji. Tako, na primjer, vodocrpilište br. 4, koje označava vodocrpilište Belišće, nalazi se najudaljenije od ishodišta i svih ostalih točaka na grafu što ukazuje da se kakvoća vode iz vodocrpilišta br. 4 po svojim svojstvima i sastavu potpuno razlikuje od drugih. Navedeno značajno odstupanje je uzrokovano neposrednom blizinom rijeke Drave koja infiltracijom prihranjuje vodonosnik iz kojeg se zahvaća voda na vodocrpilištu br.4 što potvrđuju i ranije analize kakvoće voda Osječko-baranjske županije. Stoga su kemizmi voda i oznake ostalih vodocrpilišta Slici 2 manje međusobno udaljene.



Slika 2. Grupirani setovi izmjerenih podataka o kakvoći vode vodocrpilišta
Osječko-baranjske županije

Figure 2. Groups of water quality data sets from Osijek-Baranja County water-wells

Klasteraska analiza varijabilnosti analiziranih svojstava sirovih voda vodocrpilišta Osječko-baranjske županije pokazana je dendrogramom na Slici 3. Najznačajnije odstupanje od prosječnih vrijednosti analiziranih parametara kakvoće sirove vode pokazuju uzorci sirove vode s vodocrpilišta broj 1, 3, 4, 5 i 10, odnosno podzemne vode vodocrpilišta Vinogradi, Donji Miholjac, Belišće, Jarčevac i Bilje što potvrđuje i grafički prikaz analize glavnih komponenti Slici 2 na kojoj se također jasno uočavaju odstupanja točaka 1, 3, 4, 5 i 10 od ishodišta.



Slika 3. Dendrogram klasterске analize 21 vodocrpilišta Osječko-baranjske županije
Figure 3. Cluster analysis dendrogram of 21 water-wells in Osijek-Baranja County



Zaključci

Primjenom deskriptivnih statističkih i kemometrijskih metoda analize obrađeni su podaci o kakvoći uzoraka vode uzokrovane na vodocrpilištima Osječko-baranjske županije u cilju utvrđivanja njihove varijabilnosti, međusobne povezanosti, zavisnosti te utvrđivanja prikladnosti primjene kemometrijskih metoda analize na korišteni set podataka. Primjenom navedenih metoda analize podataka najveće vrijednosti koeficijenta varijabilnosti utvrđene su kod mikrobioloških pokazatelja kakvoće vode, dok su najmanji koeficijenti varijabilnosti zabilježeni kod koncentracija anionskih tenzida, temperature i pH vrijednosti uzoraka sirove vode. Analizom korelacijskih odnosa utvrđena je negativna korelacija između koncentracija nitrata i ostalih analiziranih pokazatelja kakvoće vode, osim korelacije s koncentracijom klorida. Najveći koeficijent korelacije, od 0,96, očekivano je zabilježen je između vrijednosti električne vodljivosti i koncentracije hidrogenkarbonata.

Analizom varijabilnosti vrijednosti pojedinih parametara, najveće odstupanje od srednje vrijednosti utvrđeno je kod koncentracija željeza koje su bile u rasponu od 24,25 µg/L u uzorcima vode s vodocrpilišta br. 9 do 4214,75 µg/L na vodocrpilištu br. 3. Analiza podataka također je pokazala da su utvrđene koncentracije željeza u uzorcima sirovih voda vodocrpilišta Osječko-baranjske županije u pozitivnoj korelaciji s pojavnosti i koncentracijama mangana.

Provedena analiza glavnih komponenti pokazuje da se pouzdani matematički model varijabilnosti podataka može kreirati na temelju 11 parametara kakvoće vode jer opisuju 95,7579 % varijabilnosti, a prve dvije varijable (glavne komponente) koje najviše utječu na varijabilnost skupa podataka, opisuju samo 44,5970 % varijabilnosti podataka.

Faktorska analiza i grafički prikazi seta podataka kakvoće sirovih voda s vodocrpilišta Osječko-baranjske županije pokazali su sličnost većine izmjerenih vrijednosti parametara kakvoće vode s vodocrpilišta. Značajno odstupanje od prosječnih vrijednosti parametara kakvoće vode utvrđeno je jedino kod vodocrpilišta br. 4 uslijed prihrane vodonosnika infiltracijom površinske vode rijeke Drave. Kod ostalih vodocrpilišta, površinske vode u značajnijoj mjeri ne prihranjuju vodonosnike, stoga kakvoća njihovih podzemnih voda je primarno uvjetovana geološkim sastavom tla, a klusterska analiza i pripadajući dendrogram pokazuju da vode ispitanih vodocrpilišta najčešće povezuju slične vrijednosti koncentracije željeza i hidrogenkarbonata te električne vodljivosti.

Literatura

AWWA, American Water Works Association (2017): Water Quality and Treatment, New York, USA: McGraw-Hill, Inc.

Benšić M, Šuvak N (2013): Primijenjena statistika. Sveučilište J. J. Strossmayera, Odjel za matematiku, Osijek.

Eurostat, European Union, <https://ec.europa.eu>.

Hrvatski sabor: Zakon o vodi za ljudsku potrošnju (NN 56/13, 64/15, 104/17, 115/18).



- HRN EN ISO 10523:2012 Kvaliteta vode -- Određivanje pH vrijednosti (ISO 10523:2008; EN ISO 10523:2012).
- HRN EN ISO 7027:2011 Kakvoća vode -- Određivanje mutnoće (ISO 7027:1999; EN ISO 7027:1999).
- HRN EN 27888:2008 Kakvoća vode -- Određivanje električne vodljivosti (ISO 7888:1985; EN 27888:1993).
- HRN EN ISO 9963-1:1998 Kakvoća vode -- Određivanje alkaliteta -- 1. dio: Određivanje ukupnog i pojedinog alkaliteta (ISO 9963-1:1994; EN ISO 9963-1:1995).
- HRN EN ISO 14189:2016. Kvaliteta vode -- Brojenje *Clostridium perfringens* -- Metoda s uporabom membranske filtracije (ISO 14189:2013; EN ISO 14189:2016).
- HRN EN ISO 10304-1:2009 Kakvoća vode -- Određivanje otopljenih aniona ionskom tekućinskom kromatografijom -- 1. dio: Određivanje bromida, klorida, fluorida, nitrata, nitrita, fosfata i sulfata (ISO 10304-1:2007; EN ISO 10304-1:2009).
- HRN EN ISO 14911:2001 Kakvoća vode -- Određivanje otopljenih kationa ionskom kromatografijom (ISO 14911:1998; EN ISO 14911:1999).
- HRN EN ISO 15586:2008 Kakvoća vode -- Određivanje sadržaja aluminijskog, arsena, željeza, mangana, nikla (ISO 15586:2003; EN ISO 15586:2003).
- HRN EN ISO 9308-1: 2000/1: 2008 Kvaliteta vode -- Brojenje *Escherichia coli* i koliformnih bakterija -- 1. dio: Metoda membranske filtracije za vode s niskom pozadinom bakterijske flore (ISO 9308-1:2014; EN ISO 9308-1:2014).
- HRN EN ISO 6222: 2000 Kakvoća vode -- Brojenje uzgojenih mikroorganizama -- Broj kolonija nacjepljivanjem na hranjivi agar (ISO 6222:1999; EN ISO 6222:1999).
- HRN EN ISO 7899-2: 2000 Kakvoća vode -- Detekcija i brojenje crijevnih enterokoka -- 2. dio: Metoda membranske filtracije (ISO 7899-2:2000; EN ISO 7899-2:2000).
- HRN EN ISO 14189:2016 Kvaliteta vode -- Brojenje *Clostridium perfringens* -- Metoda s uporabom membranske filtracije (ISO 14189:2013; EN ISO 14189:2016).
- Kurtanjek Ž, Horvat D, Jurković Z, Drezner G, Sudar R, Magdić D (2003): Validation of chemometric analysis of Osijek wheat cultivars, Food/Kniewald, Medicinska naklada, Zagreb., str. 185-193.
- Kuleš M, Habuda-Stanić M (2000): Analiza vode, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek.
- Mathias O (2007): Chemometrics. Wiley – VCH Verlag GmbH & KGaA, Weinheim.
- Miller JN, Miller JC (2000): *Statistic and chemometric for analytical chemistry*. Fourth edition. Person Education Limited.
- Ministarstvo zdravstva: Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe (NN br. 125/17).
- Ministarstvo zdravstva: Pravilnik o sanitarno tehničkim i higijenskim te drugim uvjetima koje moraju ispunjavati vodoopskrbni objekti (NN br. 44/14).
- Petersen PE (2007): All you ever wanted to know about chemometrics – but didn't like to ask. *Focus*. 31 (1), 22-23.
- UNESCO (2003): United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization: Water for People – Water for Life. The United Nations World Water Development Report.
- Wold S, Sjöström M (1998) Chemometrics present and future success. *Chemometric and Intelligent Laboratory Systems*, 44, 3-4.



CHEMOMETRIC WATERS ANALYSIS OF OSIJEK-BARANJA COUNTY WATER-WELLS

UDC: 628.112(497.543)

**Mirna Habuda-Stanić¹, Damir Magdić¹, Vera Santo², Hrvoje Sučić²,
Mario Šiljeg³, Mirela Matovina¹**

¹*Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Croatia*

²*Institute of Public Health Osijek Baranja County, Franje Krežme 1, 31000 Osijek, Croatia*

³*University North, Trg dr. Žarka Dolinara 1, 48000 Koprivnica, Croatia*

original scientific paper

Summary

The Osijek-Baranja County, with the surface of 4152 km², have 264 settlements which are supplied with drinking water obtained from 21 water-wells. In this paper, the results of descriptive statistical analysis reveal the basic characteristics of groundwater samples. The results show uniform values of temperature and pH in water samples. By comparing of the results and the prescribed permissible values, elevated concentrations of iron, manganese, ammonia and arsenic were found, as well as elevated values of turbidity and color in certain samples. The measured values of water quality were also analyzed by chemometric methods. Factor analysis yields a correlation matrix showing relationships between measured values of analyzed properties and concentrations. Application of cluster analysis resulted shown clusters on dendrogram with similar values and changes in water samples. The analysis of major components revealed 11 significant relationships and similarities between properties and concentrations. Cumulatively, they cause 95.76% variability within the analyzed data set and because of that, groundwater samples in Osijek-Baranja County differ significantly among them.

Keywords: water quality, descriptive statistics, chemometric analysis, wellfield, Osijek-Baranja County



VODA, HRANA I ENERGIJA – KLJUČ ZA ODRŽIVI RAZVOJ

UDK: 628.1 : 574.5

Irena Kišmartin*, Irella Bogut, Željko Popović

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Fakultet za odgojne i obrazovne znanosti, Odsjek za prirodne znanosti, Cara Hadrijana 10, 31000 Osijek, Hrvatska

pregledni rad

Sažetak

Jedan od ciljeva održivog razvoja je „Voda za sve do 2030. godine“. To znači da je potrebno iznaći rješenje za milijarde ljudi, koji još uvijek nemaju pristup zdravstveno ispravnoj vodi kako bi osigurali zdravu vodu, a time za zdravlje i sigurnu hranu. Porastom broja stanovnika na Zemlji, gospodarskim rastom i promjenom načina prehrane povećava se potražnja za vodom, proširuju se poljoprivredna područja, povećava se poljoprivredna i industrijska proizvodnja, a time i količina otpadnih voda. Najveći potrošač svjetskih vodnih resursa je poljoprivreda koja troši četvrtinu ukupne energije potrebne za prehranu stanovništva. U suvremenoj poljoprivrednoj i industrijskoj proizvodnji hrane, kako bi proizveli zdravstveno ispravnu hranu i sačuvali okoliš, proizvođači kontinuirano, prema važećoj zakonskoj regulativi, prate kvalitetu i zdravstvenu ispravnost vode s jedne strane te se usredotočuju na upravljanje vodnim resursima i zaštitom ekosustava s druge strane. Prema jednoj od vodećih svjetskih nevladinih i neprofitnih organizacija za zaštitu prirode - World Wild Foundation-u, zahtjevi ljudi za resursima imaju utjecaj na zdravlje ekosustava, a upravo zdravlje ekosustava utječe na sposobnost osiguravanja istih. Hrana, voda i energetska sigurnost usko su povezani, međuovisni i značajni za opstojnost ekosustava. U radu će biti prikazane mjere koje se provode u poljoprivredno-prehrambenom lancu koje posredno utječu na bioraznolikost, a ključ su održivog razvoja.

Ključne riječi: zdravstveno ispravna voda, sigurna hrana, održivi razvoj

Voda – najkritičniji i najizloženiji prirodni resurs

Opće je poznato da je čista i nezagađena voda osnovni preduvjet života živih bića i održivosti planete Zemlje. Najzastupljeniji je biogeni konstituent, neophodna je za odvijanje fizikalno-kemijskih, biokemijskih procesa u biljaka i životinja, za metabolizam i razgradnju hrane. U metabolizmu služi kao otapalo većine anorganskih i organskih tvari te je esencijalan medij za prijenos hranjivih tvari i plinova do svih stanica organizma (Milak, 2015). Osim toga, bez vode je nemoguće obavljanje poljoprivredne, industrijske proizvodnje te proizvodnja energije. Nužna je za društveno-ekonomski razvoj, dobrobit i produktivnost stanovništva, za zdrav ekosustav i srž je održivog razvoja (<http://www.unwater.org/water-facts/>). Vodom je pokriveno $\frac{3}{4}$ Zemljine površine: oceanima, morima, rijekama i jezerima. Od toga je čak 97 % slana, morska voda, 2,4 % su ledenjaci, a <1 % je pitka voda (Denžić Lugomer i sur., 2016). Podzemne vode osiguravaju pitku vodu za 50 % svjetske populacije i čine 43 % ukupne vode

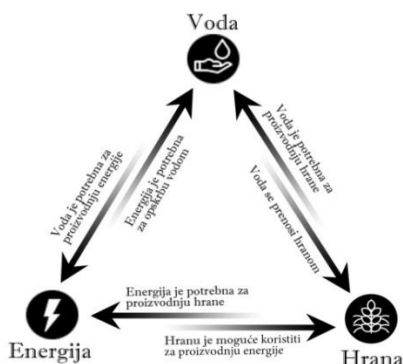
*ikismartin@hotmail.com



koja se koristi za navodnjavanje (Franek i sur., 2015). Hrvatska ima velike količine pitkih voda te se nalazi na 5. mjestu u Europi i na 42. mjestu u svijetu po obnovljivim zalihama vode (<http://svijet-kvalitete.com/index.php/najave/1939-svjetski-dan-voda-2014>).

U posljednjih nekoliko desetljeća voda je postala jedan od najkritičnijih i najizloženijih prirodnih resursa zbog kemijskih i bioloških onečišćenja kao i zbog neodrživog crpljenja (Ondrašek i sur., 2016). Danas u svijetu više od 2 milijarde ljudi živi bez sigurne pitke vode. U područjima gdje ljudi imaju ograničen pristup, ili uopće nemaju pristup zdravstveno ispravnoj vodi i sanitarnim uvjetima, prevalencija dijarealnih bolesti glavni je čimbenik visokog postotka smrtnosti djece, pothranjenosti i gubitka produktivnosti (<http://www.unwater.org/water-facts/water-food-and-energy/>). Prema izvještaju Ujedinjenih naroda objavljenom u lipnju 2018., svijet nije na putu ispunjenja cilja Ujedinjenih naroda: *do 2030. svima osigurati zdravstveno ispravnu vodu i sanitarne uvjete. Pretpostavlja se da do 2050. godine polovica svjetske populacije možda više neće imati zdravstveno ispravnu vodu* (<https://www.sciencenews.org/article/future-will-people-have-enough-water-live>).

Broj stanovnika na Zemlji neprestano raste te se očekuje da će do 2050. godine na Zemlji živjeti oko 9 milijardi ljudi, od čega će čak 2/3 svjetskog stanovništva živjeti u gradovima. Porastom stanovništva, urbanizacijom i industrijalizacijom povećavaju se i zahtjevi za slatkovodnim resursima, za porastom poljoprivredne i prehrambene proizvodnje, hranom i energijom s jedne strane, te dolazi do povećanja količine otpadnih voda, s druge strane (FAO, 2011). Procjenjuje se da će do 2050. godine potrebe za vodom i hranom porasti za više od 50 %, a potrebe za energijom će se gotovo udvostručiti. Stoga je potrebno integrirano upravljanje resursima za vodu, hranu i energiju (Slika 1) kao i suzbijanje trendova koji ugrožavaju sigurnost vode, hrane, energije i ekosustava ključnih za održivi razvoj, budući da promjene u jednom sustavu mogu rezultirati značajnim socijalnim, ekonomskim i ekološkim posljedicama (<http://futureearth.org/future-earth-water-energy-food-nexus>).



Slika 1. Međuovisnost vode, hrane i energije (prilagođeno prema Al Zubari, 2013)

Zdravstveno ispravna hrana – „od polja do stola”

Figure 1. Interdependence of water, food and energy (adapted according to Al Zubari, 2013)

Healthy food - "from the field to the table"



Potencijalni izvori onečišćenja vode u ratarskoj proizvodnji

Cilj suvremenih proizvođača hrane je proizvesti dovoljnu količinu zdravstveno ispravne hrane za sve brojnije stanovništvo i pri tome sačuvati okoliš. Najveći potrošač svjetskih slatkovodnih resursa i jedan od najvećih onečišćivača voda u Europi i glavnih uzročnika smanjenja bioraznolikosti u prirodi upravo je poljoprivreda, primarna čovjekova aktivnost potrebna za opstanak (Milak, 2015; Lisjak, 2018). Poljoprivreda troši više od četvrtine ukupne energije potrebne za proizvodnju i prehranu stanovništva (<http://www.unwater.org/water-facts/water-food-and-energy/>). Posljednjih stotinjak godina prisutan je trend smanjenja obradivih površina po stanovniku uslijed naglog povećanja broja stanovnika na Zemlji, industrijalizacije, izgradnje gradova i cesta. Kako navode Šubarić i sur. (2011) „do sredine 20. st. na raspolaganju je bilo 0,45 ha zemljišta (obradivog) po stanovniku, 1997. godine 0,25 ha, a 2050. predviđa se 0,15 ha“. Za prehranu sve brojnijeg stanovništva neophodno je pristupiti intenzivnoj poljoprivrednoj proizvodnji te na postojećim obradivim površinama povećati prinose. Tijekom proizvodnje primarni proizvođači hrane moraju osigurati proizvode od eventualne kontaminacije, uzimajući u obzir sve postupke prerade kojima će njihovi proizvodi biti naknadno podvrgnuti. Osim eventualne kontaminacije proizvoda, intenziviranje poljoprivredne proizvodnje može uzrokovati onečišćenja voda i predstavlja opasnost za okoliš zbog povećane upotrebe mineralnih gnojiva i pesticida, kao i neprikladnog skladištenja organskog gnojiva (gnojovke i stajnjaka). Stoga proizvođači poduzimaju određene mjere za prevenciju i nadzor kontaminacije do koje može doći iz gnojiva, sredstava za zaštitu bilja, vode, veterinarskih lijekova, nepravilnim upravljanjem i skladištenjem otpada i dr. Povećana upotreba mineralnih gnojiva u biljkama, osobito u povrću (špinatu, mrkvi, zelenoj salati, cvjetači) ima za posljedicu visoke koncentracije nitrata - oko 60% dnevnog unosa nitrata u organizam čovjeka potječe upravo iz ovih namirnica. Nitrati su podložni redukciji u nitrite tijekom termičke obrade ili pod utjecajem crijevne flore te u konačnici nastajanju nitrozamina čiji su metaboliti karcinogeni (Klapec, 2008; Koprivnjak, 2014). Upotrebom mineralnih gnojiva povećava se količina hranjivih tvari, osobito nitrata i fosfata, i u površinskim vodama što može uzrokovati eutrofikaciju, tj. „obogaćivanje vode hranjivim tvarima, spojevima dušika i/ili fosfora, koji uzrokuju ubrzani rast algi i viših oblika biljnih vrsta, te dovode do neželjenog poremećaja ravnoteže organizama u vodi i promjene stanja voda“ (Narodne novine, 46/2018). Mineralna gnojiva, osobito dušična mineralna gnojiva, podložna su ispiranju u površinske vode i procjeđivanju u dublje slojeve tla te u podzemne vode odakle mogu završiti u vodi za piće. Kako ne bi premašili potrebe poljoprivrednih kultura za dušikom i kako ne bi onečistili površinske, a potom i podzemne vode, poljoprivredni proizvođači u Hrvatskoj se pridržavaju Pravilnika o dobroj poljoprivrednoj praksi u korištenju gnojiva (Narodne novine, 56/2008). Prema istom izvoru, proizvođači uzorkuju tlo te na temelju dobivenih analiza hranjivih elemenata u tlu, utvrđuju potrebne količine gnojiva. Po provedenoj raspodjeli gnojiva, vode evidencije o tipu, količini gnojiva te vremenu i metodi raspodjele. Osim gnojiva, u svrhu povećanja



prinosa i kvalitete poljoprivrednih proizvoda, poljoprivredni proizvođači koriste i pesticide. Pomoću njih kontroliraju neželjene učinke štetnika (insekticidi, moluskicidi, nematicidi), suzbijaju korove (herbicidi) i bolesti (fungicidi) koji značajno smanjuju urod. Ostaci pesticida se nakupljaju gotovo neizmijenjeni u tlu i biljkama, a preko njih i u ostalim karikama u hranidbenom lancu, imaju negativan učinak na vode i okoliš te su potencijalna opasnost za zdravlje ljudi (Klapec, 2008). Najveći problem predstavljaju pesticidi koji se ne razgrađuju brzo u okolišu, isparljivi su ili topljivi u masti, posljedica čega je njihova biološka koncentracija i translokacija. Translokacija je također moguća isparavanjem i nošenjem zračnim putem daleko od mjesta primjene (oborinama završava zračni put u zemlji ili vodama). Zadržavanje nekog pesticida u vodi ili zemlji ovisi o vrsti tla, količini vlage, temperaturi, pH, prisutnim mikroorganizmima i dr. Ispiranjem s poljoprivrednih površina pesticidi dospijevaju u površinske, ali i u podzemne vode te se u okolišu šire uglavnom vodenim putem (Klapec, 2008). Proizvođači hrane u skladu s dobrom poljoprivrednom praksom, tijekom proizvodnje prate količine ostataka pesticida u i na hrani biljnog i životinjskog podrijetla. Na taj način osiguravaju sukladnost svojih proizvoda s maksimalnim razinama ostataka pesticida prema važećoj zakonskoj regulativi, odnosno prema Zakonu o provedbi Uredbe (EZ) BR. 396/2005 o maksimalnim razinama ostataka pesticida u i na hrani i hrani za životinje biljnog i životinjskog podrijetla (Narodne novine, 115/2018), a istovremeno zaštite vode i okoliš u cjelini. U skladu s važećom zakonskom regulativom, proizvođači koriste službeno registrirana sredstva preventivno, ili na temelju utvrđenih simptoma bolesti, intenziteta napada štetnika i prisutnosti korova. O provedenim aktivnostima zaštite poljoprivrednih kultura zaposlenici vode evidencije koje sadržavaju podatke o vrsti usjeva, poljoprivrednoj površini, datumu primjene, aktivnim tvarima, količini sredstva i dozi, razdoblju karence te nazivu štetnika, bolesti ili korova zbog kojih se primjenjuju sredstva, tj. vrši zaštita.

Potencijalni uzročnik onečišćenja voda u poljoprivrednoj proizvodnji je otpad, odnosno upravljanje njime i njegovo skladištenje. Nepravilno upravljanje otpadom utječe, osim na kvalitetu tla, i na promjenu kvalitete površinskih i podzemnih voda kojima štetne tvari najbrže ulaze u živa bića, hranidbene lance pa u konačnici dolazi do gubitka staništa i nestanka ili povećanja populacija pojedinih vrsta (Herceg, 2013). Stoga, proizvođači vode brigu o upravljanju otpadom, označavaju i razvrstavaju pojedine vrste otpada u prikladne spremnike te ih zbrinjavaju na propisan način.

Navodnjavanje – sigurnost hrane vs. ušteda vode i energije

Klimatske promjene i česti ekstremno suhi uvjeti za proizvodnju, uslijed nedostatka dovoljnih količina oborina na poljoprivrednim površinama, uvjetuju potrebu osiguravanja dostatne količine vode navodnjavanjem radi sigurnosti i stabilnosti proizvodnje hrane te radi uštede vode i energije. Prema Zakonu o vodama, „navodnjavanje je djelatnost zahvaćanja podzemnih i površinskih voda i njihova isporuka radi natapanja poljoprivrednog zemljišta, sportskih terena ili drugoga zemljišta“ (Narodne novine,



46/2018). Danas se na 17 % obradivih navodnjavanih površina proizvodi gotovo 40 % svjetske hrane (Damiš, 2012). Iako su u posljednjem desetljeću napravljeni značajni pomaci u gospodarenju vodama u agroekosustavima, u Hrvatskoj se navodnjava tek 2,5 % obradivih površina te još postoji znatan potencijal neiskorištenih vodnih i zemljišnih resursa za unaprjeđenje i povećanje proizvodnje hrane (Damiš, 2012; Ondrašek, 2018). Najveća količina voda se ekstrahira iz površinskih voda (rijeka i jezera), oko 62 % navodnjavanih površina, a 38 % iz podzemnih voda, dok samo 1 % ukupne količine voda za navodnjavanje čine pročišćena otpadna voda i desalinizirana voda (FAO, 2011). U suvremenoj poljoprivrednoj proizvodnji se koriste uređaji za automatizirano navodnjavanje koji na temelju informacija sa senzora signaliziraju kada i koliko navodnjavati kako bi se određenoj poljoprivrednoj kulturi osigurala optimalna količina vode u svakom dijelu poljoprivredne parcele (Damiš, 2012). „Potrošnja optimalne količine vode u tlu donosi dvostruku korist: maksimizaciju biološkog potencijala poljoprivredne kulture uz minimizaciju utrošene vode“ (Damiš, 2012). U zemljama u razvoju prinosi žitarica prosječno iznose 1,5 t/ha, ali prinosi s navodnjavanjem su 3,3 t/ha (FAO, 2011). U Hrvatskoj se danas uglavnom navodnjava povrće i sjemenski kukuruz kao visoko dohodovna ratarska kultura pri čemu se prinosi povećaju 2-3 puta. Za navodnjavanje se koristi bunarska voda ili voda iz prirodnih vodotokova, koja po kvaliteti mora odgovarati vodi za piće te proizvođači provode analize iste, kako bi onemogućili kontaminaciju pojedine kulture, odnosno hrane. „Poboljšanja u učinkovitosti navodnjavanja i upravljanja vodama su ključna kako bi se osigurala dostupnost vode kako za proizvodnju hrane, tako i za konkurentne potrebe ljudi i okoliša“ (FAO, 2011).

Otpadne vode

Industrijalizacijom i porastom broja stanovnika u svijetu, došlo je do povećane potrošnje vode, a time i do povećanja količina otpadnih voda, koje se ispuštaju u vodotokove, jezera ili mora. Jedan od najvećih potrošača i onečišćivača vode, uz poljoprivredu, je prehrambena industrija koja najviše ispušta otpadne vode u površinske vode i kanalizacijsku mrežu. Prema Zakonu o vodama (Narodne novine, 46/2018) „industrijske otpadne vode su sve otpadne vode, osim sanitarnih otpadnih voda i oborinskih voda, koje se ispuštaju iz prostora korištenih za obavljanje trgovine ili industrijske djelatnosti“. Sastav i količina industrijske otpadne vode ovisi o vrsti i načinu tehnološkog procesa te razlikujemo dvije vrste industrijskih otpadnih voda:

- biološki razgradive (iz prehrambene industrije) koje se smiju miješati sa kućanskim otpadnim vodama i
- biološki nerazgradive (iz metalne industrije), tj. one koje se ne smiju neobrađene miješati sa kućanskim otpadnim vodama (Klasnić, 2015).

Osim industrijskih otpadnih voda, značajne su komunalne otpadne vode, mješavina industrijskih i sanitarnih otpadnih voda te sanitarne vode koje uglavnom potječu iz



domaćinstava i restorana. Ispuštanjem poljoprivrednih ili industrijskih otpadnih voda dolazi do onečišćenja vode mikroorganizmima i drugim tvarima koje dovode do promjene kvalitete vode, ograničavanja namjenske uporabe vode i pogoršanja stanja vodenih ekosustava pa čak mogu dovesti u pitanje i njihov opstojnost (Herceg, 2013; Klasnić, 2015; Milak, 2015). Najveći potrošači voda, i stvaranjem velikih količina otpadnih voda, potencijalni onečišćivači okoliša su pogoni za preradu animalnih proizvoda: mljekare, mesoprerađivačke industrije i klaonice (osobito klaonice peradi). U Republici Hrvatskoj pročišćava se samo 35% otpadnih voda, a na zadovoljavajući način tek nešto više od 10 % (Klasnić, 2015). Vode imaju sposobnost samopročišćavanja (autopurifikacije) za koje je najvažnija prisutnost kisika i mikroorganizama u vodi, ali neke tvari poput pesticida i teških metala u otpadnim vodama onemogućuju samopročišćavanje djelujući inhibitorno ili razaraju mikrobiološke aktivnosti u vodi (Šošarić, 2011). Kako bismo sačuvali površinske i podzemne vode koje su još čiste, uklonili izvore onečišćenja i zaustavili pogoršanje kakvoće vode, potreban je nadzor nad stanjem kakvoće voda i izvorima onečišćavanja te instaliranje uređaja za pročišćavanje otpadnih voda (Herceg, 2013). Pročišćavanje otpadne vode već je desetljećima nužnost kao što je i cjeloviti sustav upravljanja vodnim bogatstvom preduvjet njegovog održanja (Klasnić, 2015).

Potencijalni izvori onečišćenja vode u stočarskoj proizvodnji

Suvremena poljoprivredna proizvodnja integrira ratarsku i stočarsku proizvodnju čime se optimizira plodnost tla primjenom stajskog gnoja i gnojovke koji pozitivno utječu na mikrobiološku aktivnost u tlu, sadržaj humusa, biološku raznolikost i osigurava proizvodnja zdravstveno ispravne hrane. U proizvodnom procesu „od polja do stola“ za potrebe stočarske proizvodnje, tj. za proizvodnju hrane, za napajanje životinja na farmama te za tehnološke vode troši se oko 8 % vode od ukupne potrošnje vode za ljudske djelatnosti. Budući da je animalna proizvodnja hrane ovisna o biljnoj proizvodnji, jer npr. proizvodnja 1 kg mesa prosječno zahtjeva oko 3 kg žitarica, od ukupnih količina vode koje se koriste u poljoprivredi gotovo jedna trećina (29 %) je povezana s animalnom proizvodnjom od čega se najveći dio vode (80 %) koristi za proizvodnju krmnog bilja, silažnog i visokovlažnog kukuruza, lucerne i dr. Manji dio vode se koristi kao voda za piće životinjama (najviše na govedarskim i svinjogojskim farmama) i tehnološka voda (voda potrebna za održavanje higijene zaposlenika, pranje opreme, strojeva i objekata, dezbarijera) te preradu animalnih proizvoda u mljekarskoj industriji, mesoprerađivačkim pogonima, klaonicama (Ondrašek i sur., 2016; Salajpal i sur., 2018). „Uvažavajući postojeći trend povećanja proizvodnje gotovo svih animalnih proizvoda, a posebice mesa za koje se predviđa udvostručenje proizvodnje do 2050. godine, može se očekivati daljnji pritisak na rezerve slatke vode u svijetu zbog povećanih potreba animalne proizvodnje“ (Salajpal i sur., 2018). Pranje opreme i objekata na farmama provodi se prema utvrđenim planovima, periodično tijekom proizvodnog procesa ili po proizvodnom ciklusu s ciljem sprječavanja kontaminacije hrane za životinje i vode. Ukoliko je proizvodni ciklus kratak



pa je izmjena životinja česta, velika je potrošnja tehnološke vode te se povećava i količina otpadne vode. Potrošnja vode također ovisi i o sustavu izgnojavanja na farmi. Kada su životinje na rešetkastom podu pa se izgnojavanje temelji na tekućem gnoju, povećava se potrošnja vode zbog većih potreba za održavanje higijene u staji, npr. kod svinjogojske proizvodnje. Intenziviranjem stočarske proizvodnje, tekući stajski gnoj kao i voda iz tehnološkog procesa proizvodnje mogu značajno utjecati na volumen gnojovke koji u slučaju ispuštanja u kanale ili na otvorene površine može negativno djelovati na vode kao izvor onečišćenja površinskih i podzemnih voda nitratima (Salajpal i sur., 2018). Radi sprječavanja onečišćenja vode, suvremeni primarni proizvođači na farmama imaju uređaje za preradu vode koje redovito održavaju, a učinkovitost kojih potvrđuju analizama vode provedenim prema utvrđenim planovima. Osim toga, otpadne vode i tekući gnoj odvođe se na način da ne utječu na opremu i da nemaju štetnog učinka na sigurnost i kvalitetu hrane. Potencijalni izvori onečišćenja voda pri primarnoj proizvodnji i preradi hrane animalnog podrijetla su antibiotici i hormonski pripravci (prirodni i sintetski estrogeni, androgeni, progestageni) koji se stoci daju radi bržeg rasta, nadzora reprodukcije, boljeg prinosa mesa, povećane proizvodnje mlijeka ili jaja te sprječavanja i liječenja infekcija (Klapec, 2008). Antibiotici se izlučuju iz organizma te kao rezidue ulaze u otpadne vode, industrijske vode, rijeke i jezera, odnosno u okoliš pa primarni proizvođači hrane utvrđuju potrebu za primjenom i upotrebljavaju odobrene veterinarsko-medicinske proizvode i dodatke hrani za životinje, vode evidenciju o njihovoj primjeni, redovito kontroliraju njihovu eventualnu prisutnost u hrani i vodi te u slučaju prisutnosti poduzimaju odgovarajuće korektivne mjere.

Dobra higijenska praksa - preduvjet u proizvodnji sigurne hrane

U lancu hrane, prilikom prerade namirnica biljnog i životinjskog podrijetla, osnovni cilj proizvođača hrane je proizvesti zdravstveno ispravnu, sigurnu hranu te time smanjiti pojavnost bolesti uzrokovanih trovanjima hranom, povećati radnu produktivnost i gospodarski napredak (Mandić i sur., 2001). Pojam „sigurna hrana” sve je češći u svakodnevici, a podrazumijeva prikladnost hrane za prehranu ljudi u skladu s njezinom namjenom (Jeličić i sur., 2009). S obzirom na tu definiciju, sigurnu hranu moguće je proizvesti uz osiguranje dobre higijenske prakse (DHP) i sanitacijskih standardnih operativnih postupaka (SSOP) u proizvodnom pogonu, dobre proizvođačke prakse (DPP) i standardnih operativnih postupaka (SOP), tj. nadzor proizvodnog procesa te pravodobne reakcije pri pojavi određenih problema. Dobra higijenska praksa (DHP) obuhvaća higijenu okoliša pri primarnoj proizvodnji, odnosno razmatranje potencijalnih izvora onečišćenja iz okoliša, higijensku proizvodnju hrane (sanitaciju proizvodnog pogona i uređaja, održavanje uređaja i opreme te osobnu higijenu radnika), odnosno kontrolu onečišćenja prehrambenih tvari pomoću zraka, tla, vode i dr. Provedba dobre prakse podrazumijeva da subjekt u poslovanju s hranom aktivnosti poput pranja i čišćenja obavlja prema prethodno izrađenim planovima u kojima propisuje tko, što, kada i kako čini te o provedenim



aktivnostima vodi evidencije. Tijekom proizvodnje hrane, od primarne proizvodnje do konzumacije, moguća je kontaminacija putem vode, a posljedično i hrane, koja se uvodi u proizvod, ili se koristi za pranje, čišćenje. Voda može biti sredstvo prijenosa mikroorganizama/patogena iz ljudskih i životinjskih izvora u hranu, teških metala iz zemlje, organskih onečišćujućih tvari i endokrinih disruptora iz okoliša u prehrambeni lanac. Stoga se proizvođači tijekom proizvodnje pridržavaju mjera propisanih međunarodnim standardom Codex Alimentarius i zakonskom regulativom. Prema Codex Alimentarius-u „pitka voda treba biti sukladna specifikacijama u zadnjem izdanju Smjernica za pitku vodu WHO (Guidelines for Drinking Water Quality) ili višeg standarda“ (CAC/RCP 1-1969, Rev 4-2003). U rukovanju hranom i proizvodnji hrane treba koristiti samo pitku vodu, osim za proizvodnju pare, gašenje požara, hlađenje i druge slične svrhe gdje neće onečistiti hranu. Treba imati odvojeni, označen sustav vode koji ne smije imati spoj sa sustavom pitke vode, niti dozvoliti povrat vode u njega. Osim toga, reciklirana voda za ponovnu upotrebu, led i para trebaju biti tretirani i održavani na način da njihova upotreba ne ugrožava sigurnost hrane (CAC/RCP 1-1969, Rev 4-2003). Ukoliko se proizvodni objekt opskrbljuje vodom iz privatnih izvora, npr. iz bunara, jezera, spremnika oborinskih voda, proizvođač je obavezan koristiti spremnike i cijevi od prikladnih materijala, redovito provoditi čišćenje i održavanje sustava, provoditi dezinfekciju vode, odnosno uspostaviti sustav samokontrole opskrbe vodom temeljen na načelima HACCP-a (Koprivnjak, 2014). Posljednjih godina u Republici Hrvatskoj napravljeni su i usvojeni brojni zakonski propisi, prije svega Zakon o hrani (Narodne novine, 81/2013), u cilju usklađivanja s onima koji su na snazi u zemljama Europske unije, a čijim bi se provođenjem trebala osigurati proizvodnja zdravstveno ispravne i sigurne hrane. Subjekti u poslovanju hranom prema važećoj zakonskoj regulativi kontroliraju proizvode i prate mikrobiološku i fizikalno-kemijsku kvalitetu vode na prisutnost zabranjenih i nepoželjnih tvari koje mogu ugroziti zdravlje ljudi i životinja. U slučaju pojavnosti nepoželjnih ili zabranjenih tvari u hrani ili vodi poduzimaju korektivne mjere.

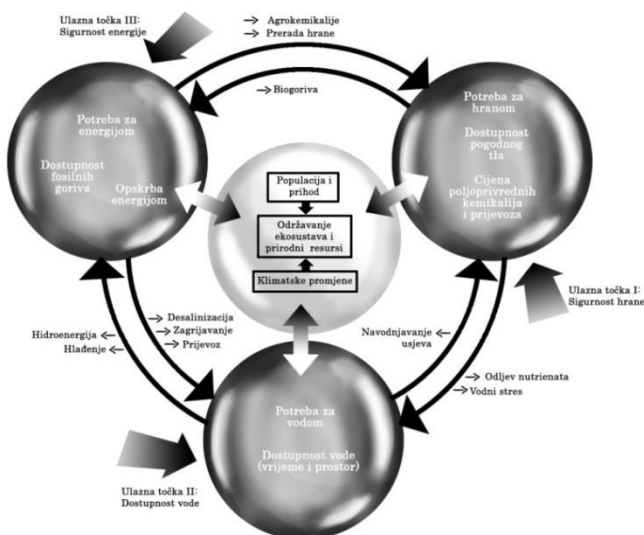
Voda i energija

Porastom broja stanovnika na Zemlji, uz povećanu potrebu i potrošnju hrane i vode, raste i potrošnja energije, osobito u državama u razvoju pa značajan dio svjetske populacije (1,3 milijardi ljudi) još uvijek nema pristup električnoj energiji. Međuovisnost energije i vode se očituje kroz potrebu gotovo svih oblika energije za vodom kao dijelom svog proizvodnog procesa i energijom potrebnom za prikupljanje, obradu i isporuku vode. Prema Franek i sur. (2015) ispuštanje slatkovodne vode za proizvodnju energije čini 15 % ukupne svjetske potrošnje (WWAP, 2014) te se očekuje povećanje za 20 % do 2035. Stoga će maksimiziranje učinkovitosti korištenja vode u elektranama biti ključna odrednica u postizanju održive buduće vode (Slika 2).

Premda danas još uvijek prevladava upotreba neobnovljivih izvora, korištenje obnovljivih izvora (snaga vode, biomasa i dr.) je neograničeno i u konceptu održivog razvoja jedno od



rješenja je značajno povećanje njihova korištenja. Posljednjih desetljeća je proizvodnja energije u hidroelektranama utrostručena te se smatra da je iskorišteno 25 % svjetskog hidroenergetskog potencijala (Herceg, 2013). Dobro je poznato da bioplin ima mnoge prednosti, prije svega ekonomičnost i pozitivan utjecaj na okoliš, u usporedbi s klasičnim izvorima energije poput fosilnih goriva. Proizvodi se u specijaliziranim postrojenjima kroz proces biološke anaerobne razgradnje, koju mogu uzrokovati psihotropne, mezofilne ili termofilne reakcije. Za reakcije se mogu koristiti različiti tipovi supstrata, a sastoje se od energetske usjeva (kukuruz, sudanska trava) ili biorazgradivog otpada (prehrambeni otpad, otpad iz prehrambene industrije). Prema Hoogeveen i sur. (2009) proizvodnja tekućeg biogoriva također stavlja pritisak na vodne resurse - voda potrebna za proizvodnju jedne litre tekućeg biogoriva je otprilike količina potrebna za proizvodnju hrane za jednu osobu za jedan dan.



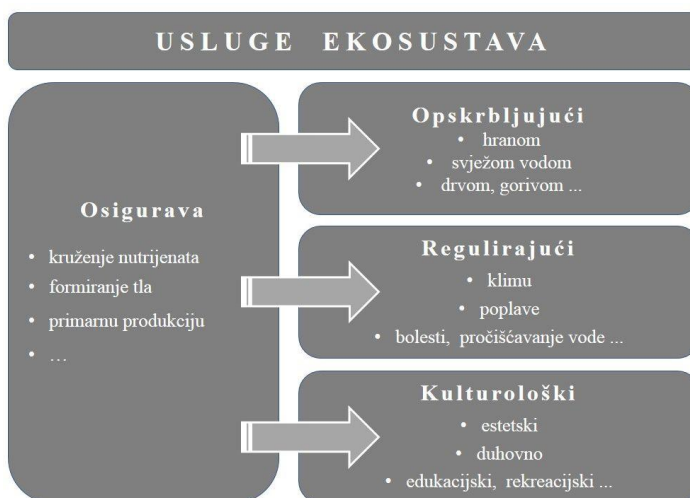
Slika 2. Sigurnost hrane, dostupnost vode i sigurnost energije (prilagođeno prema Smajgl i sur., 2016)
Figure 2. Food safety, water availability and energy safety (adapted according to Smajgl et al., 2016)

Zdravo funkcioniranje ekosustava za zdravu vodu

Ekosustavi (šume, močvare i travnjaci) ključni su i kritični dio globalnog kruženja vode u prirodi. Sva slatka voda ovisi o kontinuiranom zdravom funkcioniranju ekosustava, a prepoznavanje vodnog ciklusa kao procesa ključno je za postizanje održivog upravljanja vodama. Ekosustavi ublažavaju posljedice poplava i suše. „Usluge” ekosustava (Slika 3) pridonose pročišćavanju otpadnih voda. Proces pročišćavanja vode u vodenim i kopnenim ekosustavima omogućuje opskrbljivanje vodom koja je pogodna za piće, industriju,



rekreaciju i stanište brojnim biljnim i životinjskim organizmima. Također, resursi ugrađeni u otpadne vode, uključujući hranjive tvari i organski ugljik, mogu se koristiti za oporavak ekosustava u odgovarajućim okolnostima, poboljšavajući „usluge” ekosustava s glavnim prednostima za gospodarstvo i društvo u cjelini. Aktualna je promjena ove paradigme, pri čemu se ekosustavi prepoznaju kao sastavni dio razvojnih rješenja. To odražava korake koji se poduzimaju za bolje integrirano upravljanje vodnim resursima, a time i održiviji razvoj (<http://www.unwater.org/water-facts/ecosystems>).



Slika 3. „Usluge” ekosustava (prilagođeno prema <https://www.who.int/globalchange/ecosystems/en/>)

Figure 3. Ecosystem "services" (adapted according to <https://www.who.int/globalchange/ecosystems/en/>)

Zaključak o ključu održivog razvoja

Kontinuiranim porastom broja stanovnika na Zemlji, urbanizacijom i industrijalizacijom neprestano se povećavaju potrebe za vodom, hranom i energijom, elementarnim uvjetima opstanka ljudi. S ciljem osiguranja osnovnih životnih potreba, porastom poljoprivredne, prehrambene proizvodnje i drugim djelatnostima čovjek neumjereno raspolaže vodama (nepročišćava otpadne vode, zagađuje vodotokove, ispumpava podzemne vode), neumjereno troši i onečišćuje vode čime uzrokuje sve veći nedostatak vode kao resursa i u konačnici ugrožava bioraznolikost i opstanak ekosustava. U lancu hrane „od polja do stola“ suvremeni proizvođači hrane nastoje prekinuti trendove degradacije i sačuvati resurse za budućnost poduzimajući preventivne mjere radi sprječavanja kontaminacije vode i hrane mikroorganizmima, kemijskim i fizikalnim agensima te preteći zakonsku



regulativu radi osiguranja proizvodnje zdravstveno ispravne hrane, očuvanja bioraznolikosti i okoliša u cjelini.

Literatura

- Al-Zubari, W.K. (2013): Water, Energy and Food Nexus in the Arab Region, Report of the Arab Forum for the Environment and Development 2013. http://www.afedonline.org/uploads/Presentation/pdf/Annex-AFED2013Report-Waleed_Al-Zubari.pdf, pristupljeno 27.3.2019.
- Codex Alimentarius Commission, Recommended International Code of Practice-General Principles of Food Hygiene, CAC/CRP 1-1969, Rev. 4-2003, 2003.
- Damiš, L. (2012): Sustav za automatizirano navodnjavanje poljoprivrednih površina, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet elektrotehnike i računarstva, 1.
- Denžić Lugomer, M., Jaki Tkalec, V., Pavliček, D., Kiš, M., Sokolović, J., Majnarić, D. (2016): Analiza pitke vode nasabiralištima mlijeka Bjelovarsko-bilogorske županije, *Croatian Journal of Food Technology, Biotechnology and Nutrition* 11 (3-4), 176-181.
- FAO, The Food and Agriculture Organization of the United Nations, (2011): The state of the world's land and water resources for food and agriculture (SOLAW) – Managing systems at risk. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome and Earthscan, London.
- Franek, A., Koncagul, E., Connor, R., Hunziker, D. (2015): Water for a Sustainable World, United Nations World Water Assessment Programme, Programme Office for Global Water Assessment, Division of Water Sciences, UNESCO, 2-7.
- Hoogeveen J., Faures, J-M., Van De Gissen, N. (2009): Increased biofuel production in the coming decade: to what extent will it affect global fresh water resources? *Irrigation and Drainage*, 58, 148-160.
- Herceg, N. (2013): Okoliš i održivi razvoj, Synopsis d.o.o., Zagreb.
- <http://futureearth.org/future-earth-water-energy-food-nexus>, pristupljeno 23.2.2019.
- <https://www.sciencenews.org/article/future-will-people-have-enough-water-live>, pristupljeno 23.2.2019.
- <http://svijet-kvalitete.com/index.php/najave/1939-svjetski-dan-voda-2014>, pristupljeno 24.2.2019.
- http://www.unesco.org/new/fileadmin/MULTIMEDIA/HQ/SC/images/WWDR2015Facts_Figures_ENG_web.pdf, pristupljeno 23.2.2019.
- <http://www.unwater.org/water-facts/>, pristupljeno 21.2.2019.
- <http://www.unwater.org/water-facts/water-food-and-energy>, pristupljeno 21.2.2019.
- <http://www.unwater.org/water-facts/ecosystems>, pristupljeno 21.2.2019.
- <https://www.who.int/globalchange/ecosystems/en/>, pristupljeno 27.3.2019.
- Jeličić, I., Božanić, R., Krčmar, N. (2009): Primjena HACCP sustava u proizvodnji mlijeka, *Mljekarstvo* 59 (2), 155-175.
- Lisjak, I. (2018): Permakultura i konvencionalna poljoprivreda – usporedba utjecaja na okoliš, Geotehnički fakultet, Varaždin.
- Klapec, T. (2008): Osnove toksikologije s toksikologijom hrane, Sveučilište u Osijeku, Prehrambeno-tehnološkifakultet Osijek, 72-78.
- Klasnić, A. (2015): Vode u mesnoj industriji, završni rad, Veleučilište u Karlovcu, 1-9.
- Koprivnjak, O. (2014): Kvaliteta, sigurnost i konzerviranje hrane, Sveučilište u Rijeci, Medicinski fakultet Rijeka, 107-129.
- Mandić, M., Primorac, Lj., Klapec, T., Slemenšek, Ž., Njari, B., Kovačević, D. (2001): Zdravstvena sigurnost i Hrvatske, Zagreb, 330.
- Milak, M. (2015): Otpadne vode mljekarske industrije, Međimursko veleučilište u Čakovcu, Čakovec, 10-27.



- Narodne novine (56/2008), https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2008_05_56_1937.html, pristupljeno 2.3.2019.
- Narodne novine (81/2013), https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2013_06_81_1699.html, pristupljeno 1.3.2019.
- Narodne novine (46/2018), https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2018_05_46_867.html, pristupljeno 28.2.2019.
- Narodne novine (115/2018), https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2018_12_115_2247.html, pristupljeno 1.3.2019.
- Ondrašek, G., Petošić, D., Holjević, D. (2016): Uloga vode u biosferi i održivo gospodarenje vodom u agroekosustavima, Pravna zaštita voda - okrugli stol, Pravna zaštita voda, Barbić, J. (ur.). HAZU, Zagreb, 19-29.
- Ondrašek, G. (2018): Stanje i potencijali vodnih resursa u proizvodnji hrane, Sveučilište u Zagrebu, Agronomskifakultet.
- Salajpal, K., Vnućec, I., Konjačić, M. (2018): Vode i animalna proizvodnje hrane, Vodni resursi Republike Hrvatske u funkciji proizvodnje hrane, Zbornik radova s nacionalnog znanstvenog skupa, Zagreb, 73-78.
- Smajgl, A., Ward, J., Pluschke, L. (2016): The water–food–energy Nexus – Realising a new paradigm, *Journal of Hydrology*, 533-540. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2015.12.033>, pristupljeno 27.3.2019.
- Šoštarić, J., Marković, M. (2011): Zaštita tla i voda, Sveučilište u Osijeku, Poljoprivredni fakultet Osijek, 47-48.
- Šubarić, D., Jašić, M., Srebrenkoska, V. (2011): Ekološki održive tehnologije i proizvodnja hrane, Zbornik sažetaka Turističko-ugostiteljski i okolišni potencijali BiH, Ahmetbašić, M. (ur.). Tuzla: Tehnološki fakultet Univerziteta u Tuzli, 15.
- WWAP, United Nations World Water Assessment Programme, (2014): The United Nations World Water Development Report 2014: Water and Energy. Paris, UNESCO.



WATER, FOOD AND ENERGY – KEY FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT

UDC: 628.1 : 574.5

Irena Kišmartin, Irella Bogut, Željko Popović

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Faculty of Education, Department of Natural Sciences, Cara Hadrijana 10, 31000 Osijek, Croatia

review paper

Summary

One of the aims of sustainable development is "Water for all up to 2030". This means that it is necessary to find a solution for billions of people, who still do not have access to drinking water to ensure healthy water, and therefore health and safe food. With the increase of world population, economic growth and the change in diet, water demand is being increased, agricultural areas are being expanded, industrial production is being increased, and thus the amount of wastewater. The largest consumer of the world's aquatic resources is the farming sector / industry, which consumes a quarter of the total energy needed precisely for the production of food. In modern agricultural and industrial food production, in order to produce health-related food and preserve the environment, manufacturers continuously, following the current legislation, monitor the quality and health of the water on the one hand, and management of the water resources and ecosystem protection on the other hand. According to the World Wild Foundation, the demands of people for resources have an impact on ecosystems' health, and precisely the health of the ecosystem affects the ability to provide them. Food, water and energy security are closely linked, interdependent and significant for the existence of ecosystems. In this paper, the measures implemented in the agri-food chain, such as the precise irrigation and reuse of water, that indirectly affect biodiversity and are key to sustainable development, will be shown.

Keywords: drinking water, safe food, sustainable development

Kazalo autora / *Author index*



Knjiga sažetaka / Book of abstracts
Kazalo autora / Author index

Begić Sabina	135	Obarčanin Enes	21
Bera Luka	107	Očelić Bulatović Vesna	107
Bogut Irella	86, 164	Peršić Vesna	86, 97
Bolanča Tomislav	107	Petković Ivona	40
Bursić Vojislava	13	Petrović Aleksandra	13
Cenov Arijana	123	Piškur Vanda	123
Cvetnić Matija	107	Popović Željko	164
Dozić Abdel	135	Primorac Ivana	141
Glažar Ivče Daniela	123	Puvača Nikola	13
Gongeta Sanja	1	Santo Vera	152
Graf Ana Jelka	21	Selimović Amra	135
Habuda-Stanić Mirna	152	Slunjski Tomislav	75
Hajdinger Andreja	53	Srdoc Tonka	32
Horvatić Dora	86, 97	Sučić Hrvoje	152
Horvatić Janja	86, 97	Šetka Ivana	32
Javornik Ema	123	Šikić Sanda	141
Junuzović Halid	135	Šiljeg Mario	40, 152
Kišmartin Irena	164	Šimunić-Mežnarić Vesna	114
Kočić Aleksandra	86	Škvorc Vidović Rosanda	114
Konstantinović Bojan	13	Španja Save	141
Kopić Jasna	1	Šperac Marija	75
Kragulj Tanja	13	Tadić Lidija	53
Kučić Grgić Dajana	107	Tomičić Davor	141
Linšak Željko	123	Tompić Teuta	114
Lušić Dražen	123	Trgo Marina	32
Magdić Damir	152	Tusić Željko	21
Maričić Siniša	62	Ugrina Marin	32
Marinković Dušan	13	Varga Martina	97
Markić Marinko	107	Vouk Dražen	40
Matovina Mirela	152	Vukić Lušić Darija	123
Miloloža Martina	107	Vuković Gorica	13
Nakić Domagoj	40		

Sponzori / *Sponsors*



8th International Conference WATER FOR ALL
21-22 March 2019
Osijek, Croatia

Zbornik radova / *Proceedings*
Sponzori / *Sponsors*

ZLATNI SPONZORI / *GOLDEN SPONSORS*



SHIMADZU

Voda za sve uz Shimadzu metode

Proizvodi otporni na:
toplinu, ulje, vodu

Pitka voda Okoliš i voda Tlo

Doprinos društvu kroz znanost i tehnologiju
uz Shimadzu aplikativna rješenja!

The advertisement features a scientist in a blue shirt and green protective suit with red gloves, working in a field. To the left, a diagram shows the flow of PFAS from production (resistant to heat, oil, and water) through the environment (water and soil) to drinking water. The text emphasizes Shimadzu's contribution to society through science and technology.

Ultra brza LC-MS/MS analiza PFAS-a u okolišnim vodama

Per- i polifluorirane alkinne tvari (PFAS) su skupina antropogenih spojeva koje karakterizira visoka stabilnost i otpornost na razgradnju. Zbog svoje stabilnosti, ovi spojevi mogu se pronaći u velikom broju proizvoda široke potrošnje poput materijala za pakiranje hrane, pjena za gašenje požara i tekstila. S druge strane, nemogućnost razgradnje ovih spojeva rezultira njihovom akumulacijom u okolišu, ponajviše u vodi i tlu, što može imati potencijalno štetan učinak na ljudsko zdravlje. Brojne zakonske regulative nameću vrlo stroge kriterije o dopuštenim koncentracijama PFAS u okolišu. Zbog navedenog, vrlo je bitno razviti brzu i učinkovitu analitičku metodu za analizu i praćenje razine PFAS u okolišnim vodama. Dostupan je velik broj standardiziranih metoda za analizu PFAS primjenom LC-MS/MS tehnike, poput EPA 537, ASTM 7979 i EPA 8327. Vezani sustav tekućinske kromatografije i masene spektrometrije, Shimadzu LCMS-8060, korišten je za identifikaciju i kvantifikaciju 49 različitih PFAS u okolišnim vodama, prema ASTM 7979 metodi. Opisana metoda podrazumijeva razrjeđivanje uzorka u metanolu, nakon čega slijedi izravno injektiranje u LC-MS/MS sustav. Primjena ovog sustava omogućila je učinkovitu separaciju i kvantifikaciju 49 PFAS s vremenom trajanja analize od 13 minuta. Granica detekcije metode od 0,6 - 5,4 ng/L, oporaba od 84 - 113% i kalibracijski raspon od 5 - 200 ng/L postignuti su za 94% ispitivanih PFAS spojeva, uključujući sve spojeve navedene u ASTM D7979. Navedeni rezultati zadovoljavaju tražene zahtjeve kontrole kvalitete. Uz visoku brzinu snimanja, Shimadzu LCMS-8060 pokazao se kao iznimno brz, osjetljiv i robustan instrument pogodan za analizu PFAS u okolišnim vodama.



8th International Conference WATER FOR ALL
21-22 March 2019
Osijek, Croatia

Zbornik radova / *Proceedings*
Sponzori / *Sponsors*

U SVAKOM TRENUTKU

LOKALITET JAM
Jamnica
-1-
GAZIRANA PRIRODNO
CARBONATED NATURAL

Za najbolje raspoloženje, kada trebam osvježenje.

Jamnica
-1828-



BOR-PLASTIKA d.o.o.

Glavna 2, 31309 Kneževi Vinogradi
Centrala: +385 31/730-881
Odjel za komercijalu: +385 31/732-183
E-mail: bor-plastika@bor-plastika.hr
www.bor-plastika.hr



**GODINE
VAMA NA
USLUZI**



GROUP®

BORPLASTIKA EKO - HR/SRB/BIH/CG/HU/NZ

**SUSTAVI ZA PROČIŠĆAVANJE ▶
OTPADNIH VODA**

U mogućnosti smo Vam ponuditi:

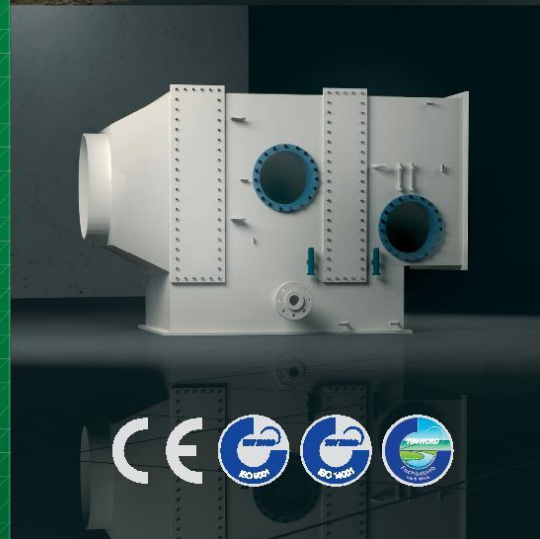
- uređaje za pročišćavanje sanitarno fekalnih otpadnih voda:
aerobne biološke pročišćavače s aktivnim muljem: klasični protočni-ASP;
sekvencijalni šaržni reaktor-SBR;
membranska filtracija-MBR
- uređaje za tehnološku otpadnu vodu:
mehanički, fizikalno-kemijski i biološki tretman



**SUSTAVI ZA PROČIŠĆAVANJE ▶
ZRAKA**

U mogućnosti smo Vam ponuditi:

- projektiranje i izvođenje sustava za pročišćavanje zraka pomoću biofiltra, apsorpcije aktivnim ugljenom ili odstranjivanjem toksičnih i korozivnih plinova,
- kontrolu zagađenosti zraka,
- projektiranje i proizvodnju plastičnih ventilacijskih sustava.



**VAŠ PARTNER U RJEŠAVANJU
PROBLEMA VODA I ZRAKA!**





VINA
BELJE

PRINC S DUNAVA

*Graševina
s najviše
nagrada*



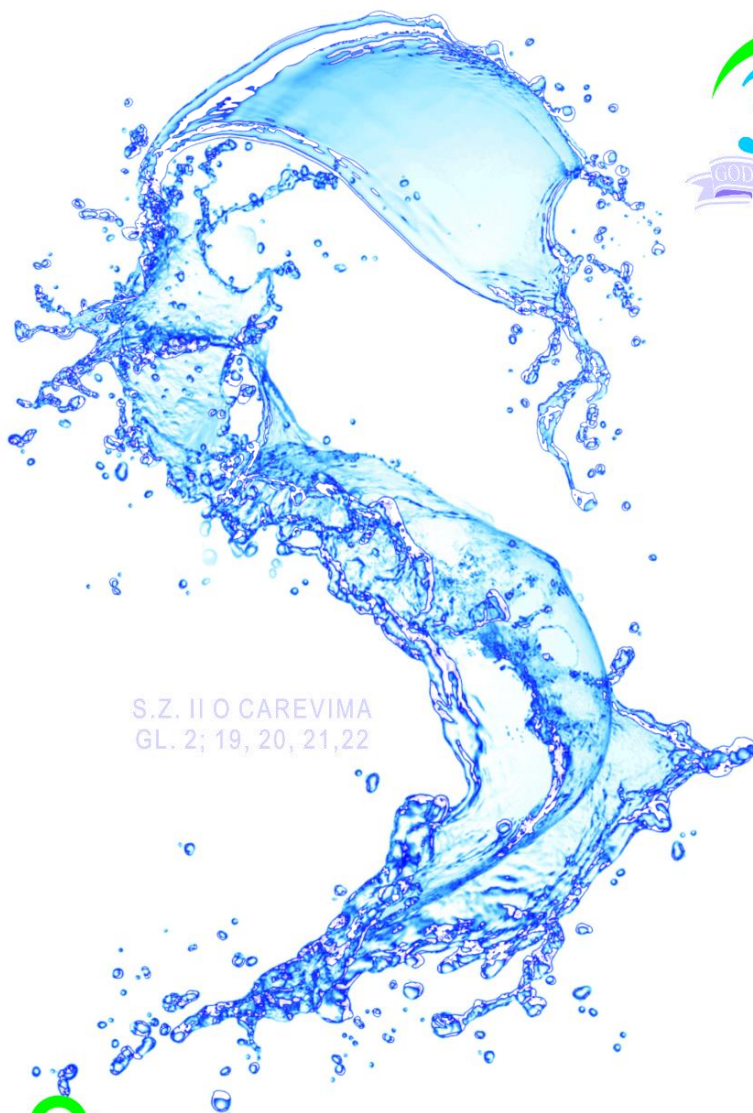


SREBRNI SPONZORI / SILVER SPONSORS

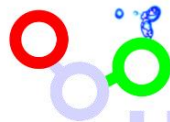


8th International Conference WATER FOR ALL
21-22 March 2019
Osijek, Croatia

Zbornik radova / *Proceedings*
Sponzori / *Sponsors*



S.Z. II O CAREVIMA
GL. 2; 19, 20, 21, 22



HLOOROGEN

OKSIHLOOROGEN



Maršala Tita 248/B/25230 Kula/ Srbija
www.hlorogen.com • office@hlorogen.com



Zbornik radova / Proceedings
Sponzori / Sponsors



MIHOLJAČKI
VODOVOD
d.o.o.

Vi ste ono što pijete!

Pavla Radića 99, 31540 Donji Miholjac
Tel: 031/631-507
e-mail: info@miholjacki-vodovod.hr
web: www.miholjacki-vodovod.hr





8th International Conference WATER FOR ALL
21-22 March 2019
Osijek, Croatia

Zbornik radova / *Proceedings*
Sponzori / *Sponsors*

Thermo
SCIENTIFIC

eppendorf

FOSS

BIO-RAD

ELGA  **VEOLIA**





DESIGNED BY YOU
BUILT BY BIO-RAD

 **Labena**

25. GODINA S VAMA

VAŠ PARTNER NA PUTOVANJU KROZ SVIJET ZNANOSTI

INFO@LABENA.HR



CIJEVNE TEHNIKE ZA ENERGETIKU, KOMUNALNU INFRASTRUKTURU I INDUSTRIJU



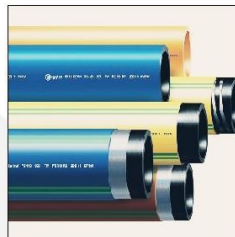
FRIALEN

PEHD spojni elementi za vodu,
plin i odvodnju.
Alati i pribor.



FIP

Industrijski spojni elementi
od PVC-U, PVC-C,
PPH i PVDF materijala.



EGEPLAST

PEHD cijevi za
posebne namjene.



reusinženjering

REUS inženjering d.o.o., Radnička cesta 27, HR-10000 Zagreb
centrala: +385 (0) 1 6060 030
fax: +385 (0) 1 6313 365
mail: info@reus.hr
www.reus.hr



8th International Conference WATER FOR ALL
21-22 March 2019
Osijek, Croatia

Zbornik radova / *Proceedings*
Sponzori / *Sponsors*

BRONČANI SPONZORI / *BRONZE SPONSORS*



Trgovačko društvo Hidroing d.o.o Osijek osnovano je 1990. godine kao tvrtka u privatnom vlasništvu i registrirano u Trgovačkom sudu u Osijeku za obavljanje djelatnosti projektiranja, nadzora, konzaltinga i inženjeringa u području vodnog gospodarstva.

Tvrtka je specijalizirana za izradu projektne dokumentacije i konzalting na području komunalne hidrotehnike i hidrotehničkih objekata. Područje djelatnosti obuhvaća: sustave vodoopskrbe i obrade vode za piće, odvodnje i pročišćavanja otpadnih voda, sustavi za navodnjavanje, regulacije vodotoka i projekte zaštite od štetnog djelovanja voda, projektiranje luka u riječnom prometu, te nadzor nad izvođenjem svih hidrotehničkih objekata.

Široki spektar djelatnosti obuhvaća izradu studijske dokumentacije za projekte koji se financiraju iz EU fondova, kao i studije utjecaja na okoliš i elaborate zaštite okoliša iz područja hidrotehnike i zbrinjavanja otpada.

Hidroing d.o.o.
Tadije Smičiklasi 1
31000 Osijek
OIB: 08428329477
Uprava: Zdenko Tadić, Vjekoslav Abičić
Tel: +385 31 251 100
Fax: +385 31 251 106
Email: hidroing@hidroing-os.hr



GEOBRUGG AG Predstavništvo u RH

Avenija Većeslava Holjevca 40
10000 Zagreb

vjekoslav.budimir@geobrugg.com

tel: +385 91 665 9845



Geobrugg – Nosive mreže od visokovrijednog čelika povećavaju Vašu sigurnost

Geobrugg je neovisna korporacija u sklopu Brugg Group sa sjedištem u Romanshornu u Švicarskoj. S više od 340 stručnjaka, proizvodnim pogonima na 4 kontinenta te partnerima i predstavništvima u više od 50 zemalja, Geobrugg je u mogućnosti posvetiti se svakom klijentu te ponuditi niz usluga, savjetovanja, projektiranja, testiranja i ugradnju odgovarajućeg sustava zaštite.

Sigurnost nam je u prirodi. Vođeni ovom filozofijom, Geobrugg razvija i proizvodi sustave zaštite od čeličnih žičanih mreža koristeći žice od visokovrijednog čelika za zaštitu od prirodnih nepogoda kao što su odroni stijena i kamenja, klizišta, nanosi u bujicama i snježne lavine. S više od 65 godina iskustva Geobrugg je globalni lider u području zaštite ljudi i imovine od prirodnih nepogoda kao što su klizišta, odroni kamenja, nanosi u bujičnim tokovima i snježne lavine. Svoja rješenja razvijamo i usavršavamo u suradnji sa sveučilištima i institutima diljem svijeta kao što su University of Bern, University of Stuttgart, Technical University of Munich, University of Claustal, University of Dornbirn i RWTH Aachen University.

U cilju zaštite od plitkih klizišta i nanosa u bujičnim tokovima Geobrugg je razvio posebna rješenja koja osiguravaju učinkovitu i održivu zaštitu od navedenih događaja.





razvoja, HIDROGRADNJA je danas pouzdan i kvalitetan poslovni partner, koji ostvaruje vrhunske rezultate u pogledu kvalitete, stručnosti i učinkovitosti u izvođenju radova svom opsegu djelovanja.

Naši zaposlenici imaju potrebnu visoku stručnost i značajno iskustvo, te posjedujemo svu potrebnu **plovnu mehanizaciju, građevinske strojeve, vozila** i ostalu opremu potrebnu za samostalno i kvalitetno izvođenje svih radova iz područja hidrotehnike.

U sklopu državnih programa Republike Hrvatske u sektoru vodnog gospodarstva i hidrotehnike, **HIDROGRADNJA d.o.o.** već preko 25 godina, kontinuirano i uspješno izvodi složene građevinske radove na unutarnjim vodama, od kojih posebno izdvajamo:

usluge preventivne, redovne i izvanredne **obrane od poplava**, radove na **izgradnji i uređenju unutarnjih plovnih puteva** rijeka Save, Drave i Dunava (čišćenje kinete plovnog puta), **izgradnja hidrotehničkih objekata** za regulaciju vodotoka i zaštitu od štetnog djelovanja voda (obaloutvrde, posmjerne gradnje, T-pera i sl.) **hidrotehnički radovi** pri izgradnji cestovnih i željezničkih mostova preko vodotoka (zaštita stupova u vodotoku, zaštita obala i sl.), radovi na **izgradnji luka i pristaništa** na unutarnjim plovnim putevima (izmuljenje akvatorija, izgradnja priveza, obala i sl.), **izgradnja hidrotehničkih objekata u zaobalju** (akumulacije, gravitacijske brane, nasipi za obranu od poplava, melioracijske kanalske mreže i sl.), **strojna košnja i krčenje vegetacije**.

Sukladno Pravilniku o posadi plovila unutarnje plovidbe (NN 105/16) **HIDROGRADNJA d.o.o.** iz Osijeka je ovlašteno društvo za izobrazbu od strane Ministarstva mora, prometa i infrastrukture koje organizira pripremne tečajeve za osposobljenost brodaraca i zvanja brodaraca u unutarnjoj plovidbi radi stjecanja sljedećih svjedodžbi o stručnoj i dopunskoj osposobljenosti za zvanja: Zapovjednik A, Zapovjednik B, Zapovjednik C, Mornar, Kormilar i strojari unutarnje plovidbe, Upravljanje plovilom uz pomoć radara; Rukovanje radiotelefonskim uređajem; Rukovanje plovnom dizalicom; Upravljanje putničkim plovilom; Rukovanje plutajućim postrojenjem, Poseban program o postupcima u slučaju opasnosti na plovilu.



HIDROGRADNJA d.o.o.
Hrvatske Republike 43
31 000 OSIJEK
Republika Hrvatska

Tel. +385 (0)31 202 724
Fax. +385 (0)31 202 725

hidrogradnja@hidrogradnja.hr
www.hidrogradnja.hr



KemLab

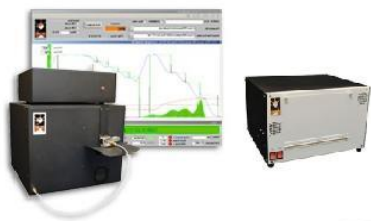
Prodaja i servis laboratorijske opreme



Ionska kromatografija

thermo
scientific

Authorized Distributor



OC-EC aerosol analizatori



Sustavi za ultra čistu vodu

stakpure



Liofilizatori, perilice,
koncentratori, glove box



Pipete, nastavci, automatizirani pipetori,
priprema uzoraka

GILSON®



Nadinska 11, 10000 Zagreb

kemolab.hr

+385 1 660 5233



Be Right™

Hachov širok asortiman instrumenata i kemikalija, pažljivo je osmišljen kako bi analizu vode učinio boljom - bržom, jednostavnijom, zelenijom i informativnijom. Naši stručnjaci razumiju Vaše aplikacije i odlučni su Vam pomoći da otkrijete optimalna rješenja za Vaše specifične potrebe.

Od našeg osnutka 1933. vodili smo industriju u razvoju inovativnih rješenja koja će vam pomoći učinkovitije i preciznije upravljati vodom. Danas se Hachovi proizvodi mogu naći diljem svijeta i koriste se u različitim granama industrije; od vode za piće i komunalnih otpadnih voda, do inustrija prerade hrane, proizvodnje pića i energije, te svake druge djelatnosti koja dodiruje vodu.

Naša Misija:

Osigurati kvalitetu vode ljudima diljem svijeta.

Naša Vizija:

Mi analize vode radimo bolje – brže, jednostavnije, ekološki prihvatljivije i pristupačnije, u suradnji s nenadmašnim partnerima, obrazovanim stručnjacima, te pomoću pouzdanih proizvoda koji su jednostavni za korištenje.

Kontakt:

Hach Lange d.o.o.

Ivana Severa 20

42000 Varaždin

Tel: 042 305 086

Email: info-hr@hach.com



NOVO

Kandit

NO GUILT

NO SUGAR ADDED

BEZ DODANOG ŠEĆERA



Slatka čokoladna avantura. Bez grižnje savjesti.

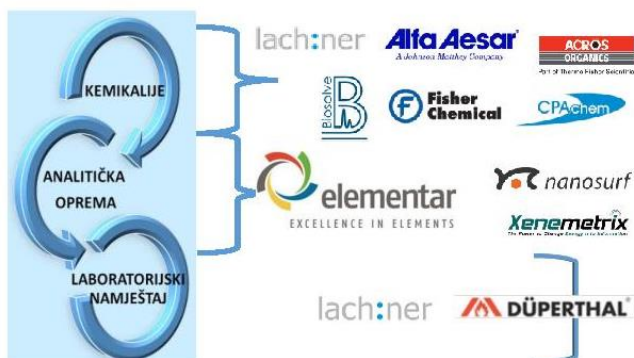




lach:ner

Lach-Ner do.o.
Ulica grada Vukovara 271
10000 Zagreb
www.lach-ner.hr
zagreb@lach-ner.com

Lach-Ner je rastuća europska kompanija u domeni kemijske industrije, koja svoje temelje ima u dugoj tradiciji proizvodnje kemikalija. Današnja Lach-Ner grupa djeluje na tržištima Republike Češke, Mađarske, Slovačke, Srbije i Hrvatske. Proizvodni asortiman tvrtke Lach-Ner d.o.o. Zagreb podijeljen je u 3 velike kategorije: kemikalije, analitička oprema i laboratorijski namještaj.



Ovlašteni smo partner njemačkog proizvođača elementnih analizatora ELEMENTAR ANALYSENSYSTEME GMBH, švicarskog proizvođača mikroskopa atomskih sila NANOSURF i izraelskog proizvođača XRF analizatora XENOMETRIX.



ELEMENTAR Analysensysteme vodeći je njemački proizvođač elementnih analizatora organskim metodom izgaranja Dumas:

- ☑ Elementni analizatori (C, H, N, S, O, Cl)
- ☑ TOC /TN analizatori
- ☑ Analizatori za brzo određivanje dušika/proteina
- ☑ Analizatori tragova S i N u gorivima
- ☑ Analizatori C, S i O, N, H u metalima
- ☑ Analizatori stabilnih izotopa (IRMS)



U segmentu laboratorijskog namještaja nudimo namještaj vrhunske kvalitete proizveden u pogonu Lach-Ner grupe. U segmentu sigurne pohrane kemikalija nudimo sigurnosne ormare u skladu s najvišim EU standardima, TÜV certificirani, proizvođač Düperthal.

Za svu analitičku opremu iz prodajnog asortimana imamo osiguran servis od strane certificiranih servisnih inženjera. U segmentu namještaja nudimo funkcionalni pregled sigurnosnih ormara i digestora.

Naš cilj je zadovoljstvo krajnjih korisnika!

Obratite nam se s povjerenjem!



AGROPROTEINKA

Agroteinka d.d.
Strojarska cesta 11
10361 Sesevski Kraljevec
01/2046-776
info@agroteinka.hr
www.agroteinka.hr



8th International Conference WATER FOR ALL
21-22 March 2019
Osijek, Croatia

Zbornik radova / *Proceedings*
Sponzori / *Sponsors*

SPONZORI / *SPONSORS*



VODA KRISTAL

za vaš zdraviji i ljepši život



KOBENS d.o.o.
Priluk bb, 75270 Živinice
Bosna i Hercegovina
Telefon: + 387 35 760 344
kobens@bih.net.ba

www.vodakristal.ba



Sveučilište u Zagrebu
Geotehnički fakultet
Zavod za hidrotehniku
LABORATORIJ ZA GEOKEMIJU OKOLIŠA
Hallerova aleja 7, 42000 Varaždin



Laboratorij za geokemiju okoliša osnovan je 2006. godine u sklopu Zavoda za hidrotehniku Geotehničkog fakulteta u Varaždinu. Laboratorij sudjeluje u izvođenju praktične nastave iz nekoliko kolegija preddiplomskog i diplomskog studija te Zdrženog međunarodnog doktorskog studija kao i u znanstvenim te stručnim projektima. Na taj način ispunjava svoju obrazovnu, znanstvenu i stručnu svrhu. Smješten je na 100 m² prostora i opremljen je modernom opremom za provedbu geokemijskih terenskih i laboratorijskih ispitivanja, što uključuje prikupljanje uzoraka tla, sedimentata i vode. U laboratoriju se obavljaju i usluge agrokemijskih analiza tla.



Ispitivanje fizikalnih i kemijskih svojstava prirodnih i otpadnih voda.

Provođenje agrokemijskih analiza tla u svrhu modernizacije poljoprivredne proizvodnje, racionalizacije gnojidbe, povećanja prinosa i zaštite prirodnih resursa.



Ispitivanje sastava eluata otpada.

Određivanje pH, pKCl, ukupnog CaCO₃, NO₃⁻, NO₂⁻, NH₄⁺, fosfora i kalija, humusa, teških metala i drugih kemijskih svojstava tla.



Pokazatelji koji se mjere u uzorcima vode, eluata tla i sedimentata:

- ✓ atomskom apsorpcijskom spektrometrijom: Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Se, Si, Sr, Ti, V, Zn
- ✓ amonijak, nitriti, nitrati, ukupni dušik
- ✓ bromidi, fenoli, fluorida, fosfati, jodidi, kloridi
- ✓ silikati, sulfidi, sulfati, sulfiti
- ✓ suspendirana tvar, mutnoća, KPK
- ✓ alkalitet, ukupna tvrdoća, karbonatna tvrdoća, nekarbonatna tvrdoća, kalcijeva tvrdoća, magnezijeva tvrdoća
- ✓ slobodni CO₂, konc. otopljenog kisika i zasićenost kisikom
- ✓ pH, električna vodljivost, ukupna otopljena tvar
- ✓ trasiranje podzemnih tokova (konc. natrijevog fluoresceina)
- ✓ ukupni organski ugljik i ukupni dušik - TOC/DOC/TN
- ✓ razaranje tla zlatotopkom
- ✓ ekstrakcija izmjenjivih kationa iz tla amonijevim acetatom i kalijevim kloridom



Kontakti:

izv.prof.dr.sc. Anita Ptiček Siročić, voditeljica laboratorija
tel: 042/408-957, e-mail: anita.pticek.sirocic@gfv.hr
prof.dr.sc. Sanja Kapelj
tel: 042/408-953, e-mail: sanja.kapelj@zg.t-com.hr
dr.sc. Dragana Dogantić
tel: 042/408-956, e-mail: ddogan@gfv.hr
Saša Zavrtnik, dr.med.vet.
tel: 042/408-937, e-mail: lgo@gfv.hr



promea**tech**

analytical & optical systems



Trgovačko društvo Izvor – ing d.o.o. osnovano je 2013. g. za građenje, nadzor i projektiranje. Najznačajnija područja djelatnosti su:

1. Projektiranje - hidrotehničke građevine, plovni putevi, vodovod i kanalizacija, inženjerske građevine, trgovački centri, tvornice, poljoprivredni objekti
2. Nadzor nad izvođenjem svih vrsta radova
3. Vođenje projekata – sufinanciranih iz EU fondova

IZVOR – ING d.o.o.
J. J. Strossmayera 5
31550 Valpovo
OIB: 10991393848
Tel.: 099/3434400; Fax: 031/333-538
e-mail: izvor.ing@gmail.com



a member of the Metrohm group





GOLDEN SPONSORS / ZLATNI SPONZORI



SILVER SPONSORS / SREBRNI SPONZORI



BRONZE SPONSORS / BRONČANI SPONZORI



SPONSORS / SPONZORI



„Čipka radova koji su prikazani u ovom Zborniku jasno nam usmjerava put kojim znanstvena javnost u ovim bremenitim vremenima traži i nalazi odgovore na izazove okolišne problematike, poljoprivrednih i vodenih resursa, održivog razvoja, gospodarenja otpadom...Multidisciplinarni pristup provlači se kao jedina moguća vodilja u očuvanju zdravlja naše Plave planete.“

doc. dr. sc. Tomislav Bogdanović

"The lace of the papers presented in this Proceedings clearly directs the way in which the scientific public in these difficult times seeks and finds answers to the challenges of environmental issues, agricultural and water resources, sustainable development, waste management...A multidisciplinary approach is the only possible guide in preserving the health of our Blue Planet."

Tomislav Bogdanović, PhD, assistant professor

„Prikazani široki raspon tema u ovom Zborniku bio je moguć samo interdisciplinarnim pristupom odnosno uključivanjem u ovu problematiku znanstvenika i stručnjaka iz brojnih područja znanosti: prirodnih, tehničkih, biotehničkih i biomedicinskih te društvenih znanosti, što je i osigurala održana 8. međunarodna konferencija VODA ZA SVE.“

prof. dr. sc. Mirjana Čurlin

"The wide range of topics presented in this Proceedings was possible only through an interdisciplinary approach, ie the involvement of scientists and experts from many fields of science: natural, technical, biotechnical and biomedical and social sciences, which was provided by the 8th International Conference WATER FOR ALL."

Mirjana Čurlin, PhD, full professor

“Veliku važnost u poimanju vrijednosti vode ima edukacija, da bi svi shvatili da voda nije neiscrpni izvor, već da trebamo vrlo savjesno živjeti s njom. U tom svjetlu, Zbornik radova pruža vrlo kvalitetne radove u domeni tehnološkog pročišćavanja vode, obrane od poplava, mjerenja, kakvoći vode, geotermalnih voda, primjena u navodnjavanju, sponu vode-hrane-energije-zdravlja.”

prof. dr. sc. Jasna Šoštarić

"Education is of great importance in understanding the value of water, so that everyone understands that water is not an inexhaustible source, but that we need to live with it very conscientiously. In this light, the Proceedings of papers provides high-quality works in the field of technological water purification, flood protection, measurement, water quality, geothermal water, application in irrigation, water-food-energy-health connection."

Jasna Šoštarić, PhD, full professor